Tome 45 — N° 6 — Juin 1948

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR **Philippe A. GUYE**

Directeur : René AUDUBERT

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

COLLOQUE INTERNATIONAL
" Échanges isotopiques et structure moléculaire "

M. P. Süe. — Sur les ions formés au cours de la réaction ($n\gamma$) dans l'Arsénite ou l'Arséniate de sodium et dans le cacodylate de Sodium.

M. P. Süe et Kayas. — Comportement de certains complexes parfaits du Cobalt dans l'effet Szilard et dans l'échange.

S. K. Hsü, C. R. Ingold. — Isotope and mechanism of electrophilie-substitutions. Etc., etc...

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France .... 600 francs
Étranger .... 800 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 600 pour la France et Frs : 800 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.
Compte chèques-postaux Paris N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 100 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique,

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

CONSIDÉRATIONS SUR L'ÉLECTROCHIMIE DES MÉTAUX

R. PIONTELLI

Nous avons montré, dans une série de travaux précédents [1], l'intérêt d'envisager, d'un point de vue synthétique, un groupe assez important de propriétés électrochimiques des métaux : noblesse, polarisabilité (anodique et cathodique) ; structures des dépôts cathodiques, comportement polarographique ; aptitude à fonctionner en électrode à hydrogène, etc. Le but de cette étude est de reprendre la question d'un point de vue plus général, et de présenter une tentative d'une interprétation plus approfondie.

Fig. 1

Courbes de polarisation de métaux en bain sulphonique (électrode de référence Hg (Hg_2Cl_2, KCl sat)

A-A' (Ni/Ni $(SO_3NH_2)_2$ 1m + 2g/l HSO_3NH_2 24,5 °C, 600 Tours/1') A = polar. an. A' = polar. cat.
B-B' (Cu/Cu $(SO_3NH_2)_2$ 1m + 2g/l HSO_3NH_2, 19,5°, 600 Tours/1') B = polar. anod. B' = polar. catod.
E-E' (Cd $(SO_3NH_2)_2$ 1m ; 22 °C, 600 Tours/1')
F-F' Pb $(SO_3NH_2)_2$ 1m ; 16 °C, 600 Tours/1') F = polaris. an. F' = polar. cat.

Les aspects expérimentaux du comportement électrochimique des métaux. — Formons une chaîne galvanique avec un métal M, plongé dans une solution aqueuse d'un de ses sels *simples*, et une électrode de référence (par exemple, l'électrode normale à hydrogène). Dans la chaîne ainsi formée :

$$\mathrm{M} \underset{(A)}{/} \mathrm{MX_{aq}} \underset{(B)}{/\!/} \mathrm{HX_{aq}} \underset{(C)}{/} \begin{pmatrix}\mathrm{Pt}\\ \mathrm{H_2}\end{pmatrix} \underset{(D)}{/} \mathrm{M},$$

qui comprend les 4 contacts hétérogènes (A), (B), (C), (D), mais dont les extrémités sont toutes les deux du même métal, la différence de potentiel électrique, à circuit ouvert, E, est une grandeur physiquement définissable et directement mesurable.

Selon les prévisions thermodynamiques :

$$\text{(I)} \qquad E = -\frac{\Delta G}{zF},$$

— ΔG étant la diminution de l'énergie libre du système au passage de z faradays.

Fig. 2

Courbes de polarisation cathodiques de Ni et Co

a_1 a_2 a_3 ; b_1 b_2 b_3 ; n = 900 Tours/1'
2 n $Ni(NH_2SO_3)_2$ 0,27 n $Co(NH_2SO_3)_2$
a_1b_1 : 35 °C a_2b_2 : 55 °C a_3b_3 : 80 °C

A l'aide d'une troisième électrode auxiliaire, assujettissons maintenant l'électrode examinée M/MX_{aq} au passage d'un courant (anodique ou cathodique), en opérant de telle façon que les effets de « chute de tension ohimique » et de polarisation de concentration, dans la mesure du « potentiel de l'électrode », soient nuls ou, tout au moins, réduits au minimum, et que la formation de couches superficielles par des composés insolubles soit exclue.

Nous dirons alors, à titre de définition, que la polarisation résiduelle est *de barrière*.

Les diagrammes des figures 1 et 2 montrent des résultats typiques [2] de mesures de polarisation anodique et cathodique.

Les courbes caractéristiques de polarisation qui donnent les variations ΔE du « potentiel relatif » E de l'électrode M/MX_{aq}, en fonction de la densité i du courant, sont représentées avec une approximation, en général bonne, par des équations du type suivant :

$$\text{(II)} \qquad i_a = K_a e^{h_a \Delta E} ; \qquad i_c = K_c e^{-l_c \Delta E},$$

respectivement pour les processus anodiques (dans lesquels $\Delta E > 0$) et cathodiques (dans lesquels $\Delta E < 0$). Les coefficients K_a, h_a, K_c, l_c dépendent des conditions physicochimiques du système (nature du métal et de la solution, température, etc.) et ils ont souvent des valeurs assez différentes dans différents domaines de i (v. fig. 2 et Audubert (9)). Par exemple, avec les métaux de la famille du Fer, on obtient des courbes $E = f(ln\, i)$ qui résultent de divers segments de droite.

Pour une certaine classe de métaux, le potentiel E, en absence de courant, coïncide avec la valeur thermodynamique (éq. 1) ; les polarisations ΔE sont ici très faibles (p. ex. de l'ordre du *mv*) même avec des densités du courant assez fortes (*). Nous dirons que ces métaux présentent un comportement électrochimique « quasi idéal » ou « normal ». C'est le cas de Pb, Hg, Tl, Cd, etc. D'autres métaux, que nous dirons affectés d' « inertie électrochimique », et qui sont tous des éléments de transition ayant l'avant-dernière sous-couche électronique *d* incomplète, présentent un comportement tout différent ; les polarisations (anodiques et cathodiques) sont en général élevées (d'un ordre de plusieurs dixièmes de volt, même pour des densités du courant de l'ordre de 5×10^{-3} amp/cm^2 ou moins), tandis que les potentiels, en absence de courant, peuvent avoir toute une série de valeurs (même à égalité des activités ioniques en solution), qui dépendent de facteurs souvent accidentels. C'est le cas de Fe, Ni, Pt, etc. Pour ces métaux, les phénomènes de passivité présentent des particularités bien connues (1) (4).

Il est important de remarquer que l'inertie se présente également pour les amalgames. Elle tend à disparaître avec l'élévation de la température (v. fig. 2) ; dans le domaine anodique, elle est fortement influencée par la nature de l'anion ; enfin, elle est influencée par le degré de saturation du métal en hydrogène.

Dans chacune des deux classes (qui comprennent des métaux de noblesse très différente), les divers métaux présentent de grandes analogies, et notamment (*) :

1º structures typiques des dépôts cathodiques (tendance à structure « macrocristalline » pour les métaux normaux, microcristalline pour les inertes).

2º surtension d'hydrogène élevée pour les métaux normaux, qui sont, en outre, généralement dépourvus d'activité catalytique (**) dans les processus d'hydrogénation ; elle est, par contre, faible pour les métaux inertes, qui sont des bons catalyseurs.

3º tendance à la formation d'amalgames (élevée pour les métaux normaux et très faible pour les inertes) ;

4º correspondance entre la place dans la série des potentiels électrochimiques et le comportement dans les réactions de déplacement.

Dans ces réactions, les métaux normaux ont un comportement très régulier et peuvent même présenter le phénomène de « autodéplacement ». C'est ainsi que le plomb (même très pur) peut donner dans des solutions de $Pb(NO_3)_2$ de véritables « arbres de Saturne », dont la formation semble liée à de très faibles variations d'énergie libre, et montre bien l'absence de phénomènes de polarisation.

Par contre, les métaux inertes, en tant que déplaçants, ont un comportement beaucoup plus noble que la thermodynamique ne laisse prévoir, tandis qu'ils sont moins nobles lorsqu'ils doivent être déplacés.

5º Une longue série d'expériences (encore inédites) a donné des résultats tout à fait analogues en ce qui concerne la formation de « piles de concentration » (très actives avec les métaux normaux, très inactives avec les inertes).

Les métaux qui ne sont pas compris dans les deux classes limites (à l'exception des alcalines, des alcalino-terreux et des terres rares, dont le comportement électrochimique est masqué par leur trop forte électropositivité (***), et des métaux dont le comportement en solution aqueuse est peu connu) ont un comportement intermédiaire sous tous les points considérés. C'est ainsi que dans la succession Ag, Cu, Au (avec l'inversion habituelle, en relation avec les volumes atomiques, etc.), Ag est pratiquement un métal

(*) Les écarts sont en général imputables à une élimination incomplète de la polarisation de concentration, à l'intervention de couches recouvrantes, ou bien à la formation de complexes.

(*) On reviendra dans la suite sur les autres analogies physico chimiques.

(**) La question sera reprise dans une publication ultérieure où on discutera quelques exceptions.

(***) En base de quelques données connues on pourrait considérer les métaux alcalins et alcalino-terreux comme pratiquement normaux.

normal (sauf en ce qui concerne la surtension de l'hydrogène qui est moyenne), tandis que Au se rapproche beaucoup plus des métaux inertes. Dans la série Bi, Sb, As, le premier est pratiquement normal, tandis que Sb et As s'en écartent d'autant plus que le caractère métalloïdique est plus accentué.

D'après leur comportement électrochimique dans les solutions aqueuses des sels simples, les métaux jusqu'à présent étudiés, pourraient être classés de la façon suivante :

TABLEAU I

Normaux	Intermédiaires	Inertes
Cd. Sn, Hg, Tl. Pb, Zn (?), In (?).	Cu, Bi Ag, Sb Au, As (?)	Cr, Mn, Fe Co, Ni, Rh, Pd, Pt (Ti?, W?, Mo?, Ru?, Os?, Ir?)

Considérations élémentaires sur le comportement électrochimique des métaux. — Dans la chaîne galvanique

$$M \underset{(A)}{/} MX_{aq} \underset{(B)}{//} HX_{aq} \underset{(C)}{/} \binom{Pt}{H_2} \underset{(D)}{/} M,$$

la différence de potentiel E entre les extrémités, est, dans tous les cas (même lorsque l'électrode M/MX_{aq} fonctionne en anode ou en cathode) la résultante des « contributions » des 4 contacts hétérogènes : (A), (B), (C), (D). Une fois l'électrode de référence choisie, la contribution de (C) est fixée, tandis que celle de (B) est pratiquement négligeable.

Les valeurs relatives des « potentiels électrolytiques » des métaux dépendent donc essentiellement des contributions des contacts (A) et (D).

La question de la valeur (absolue et relative) de ces contributions n'est pas encore résolue, ces grandeurs n'étant pas accessibles à une détermination expérimentale. Les *variations* de ces contributions au passage du courant sont, par contre, définissables et directement mesurables. On doit admettre que le contact inter-métallique (D) (où le métal M échange des électrons avec le métal de l'électrode de référence ; dans notre cas, Pt) soit « impolarisable », c'est-à-dire que sa contribution à la force électromotrice totale reste invariable lors du passage du courant.

Il en résulte que les anomalies du comportement électromoteur des métaux inertes (lesquelles, même à circuit ouvert, correspondent à une espèce d'état de polarisation) sont dues aux phénomènes qui se produisent au contact métal/solution.

Examinons maintenant la situation qui se présente lorsque l'électrode étudiée fonctionne en anode ou cathode. Les variations du « potentiel relatif » de l'électrode M/MX_{aq}, lorsqu'elle est parcourue par le courant, sont seulement en relation avec les phénomènes au contact (A). Si l'électrode fonctionne en anode, sa dissolution avec formation d'ions M^{++}_{aq} peut être considérée équivalente à l'ensemble des processus partiels suivants :

$$[M] \rightarrow [M^{++}] + 2[e]_M,$$

(processus de « formation » de l'ion dans la phase métallique) ;

$$[M^{++}] \rightarrow M^{++}_{aq},$$

(processus d'extraction de l'ion de la phase métallique avec passage à l'état d'ion hydraté dans la solution) ;

$$2[e]_M \rightarrow 2[e]_{M'},$$

(échange d'électrons au contact intermétallique de l'électrode avec le circuit d'alimentation).

D'une façon analogue, le processus cathodique (qui dans son ensemble est l'inverse du précédent) peut être considéré équivalent à l'ensemble des processus partiels :

$$M^{++}_{aq} \rightarrow [M^{++}],$$

(insertion de l'ion dans la phase métallique, avec ou sans adsorption préalable (*) et avec déshydratation partielle ou totale) ;

$$2[e]_{M'} \rightarrow 2[e]_M,$$
$$[M^{++}] + 2[e]_M \rightarrow [M].$$

On pourrait admettre aussi les processus (KOHLSCHUTTER, etc.) :

$$M^{++}_{aq} + 2[e]_M \rightarrow \{M\},$$
$$\{M\} \rightarrow [M],$$

$\{M\}$ étant un atome neutre à l'extérieur de la phase métallique (en admettant que la neutralisation et la déshydratation précèdent l'entrée dans la phase métallique).

Les processus cathodiques considérés pourraient donc bien impliquer des phénomènes de véritable extraction d'électrons des phases métalliques ; et cette extraction pourrait être considérée la cause de leur irréversibilité. Il faut cependant remarquer que :

(*) Selon des théories bien connues [6], on doit admettre la formation d'une couche d'ions adsorbés, qui sont neutralisés lorsque ils peuvent se séparer sous la forme d'un nouveau plan réticulaire.

1° l'analogie, en général étroite, entre l'irréversibilité anodique et cathodique des métaux empêche d'attribuer une valeur décisive à une interprétation applicable seulement aux phénomènes cathodiques de séparation ;

2° sur des électrodes des métaux inertes, des processus d'oxy-réduction, qui exigent des échanges effectifs d'électrons entre la solution et les électrodes, peuvent se dérouler, avec une vitesse même élevée, avec des polarisations très faibles (si l'on a soin d'éliminer la polarisation de concentration), et qui ne semblent pas (7) dépendre de la nature de l'électrode.

Il est donc difficile d'admettre une influence des éventuels processus d'extraction d'électrons des phases métalliques sur le degré d'irréversibilité des processus au contact (A), et donc sur le potentiel des électrodes M/MX_{aq}. Il semble beaucoup plus justifié d'attribuer essentiellement les anomalies du comportement électrochimique des métaux inertes à des effets s'opposant aux échanges d'ions entre les phases métalliques et les solutions, même si dans ces effets on doit admettre l'intervention de la répartition des niveaux électroniques dans les phases métalliques.

Tentative d'une interprétation plus approfondie. — On ne peut pas donner une interprétation plus poussée des phénomènes étudiés sans avoir recours à certaines hypothèses sur le mécanisme intime de ces phénomènes et sur leurs lois cinétiques.

Ces lois ont été étudiées par de nombreux auteurs (Butler, Audubert, Volmer, Gurney, Polanyi, Thon, Glasstone, Eyring, Haissinsky, etc.) en appliquant les différentes méthodes de la cinétique chimique (6), (8), (9).

Le point de vue ici adopté correspond (avec de petites modifications formelles) à celui qui a été développé par l'auteur dans une étude précédente [10].

Considérons les processus de séparation cathodiques des ions M^{++}. Soit n le nombre moyen d'ions contenus dans l'unité de volume de la solution contiguë à l'électrode. Admettons :

1° que la vitesse de séparation des ions est proportionnelle au nombre/sec. des chocs sur la surface de l'électrode ;

2° que la probabilité de séparation d'un ion heurtant la surface dépend de son « état énergétique » et des conditions « locales » à l'endroit où il atteint la surface.

Les interactions des ions entre eux et avec le solvant empêchent de définir une « énergie propre » des ions. Nous pouvons toutefois considérer des groupes d'états ioniques tels qu'à la suite d'une variation dn_a du nombre n_a d'ions appartenant au groupe a, l'énergie totale U de la solution (considérée dans les conditions données) subit une variation [10], [11] :

$$u_a = \frac{\partial U}{\partial n_a}.$$

Nous admettons, à titre d'hypothèse, la loi suivante de répartition ;

$$n_a = n\,\frac{g_a e^{-u_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-u_i/kT}} = n\,\frac{g_a e^{-u_a/kT}}{Z},$$

(g = poids statistique ; z = fonction de répartition).

Soit Bn_a le nombre des ions appartenant à l'état a qui heurtent l'unité de surface dans l'unité de temps, et γ_a la probabilité de décharge de ces ions.

La densité du courant est alors :

$$\text{(III)}\quad i_c = z\varepsilon \sum_a Bn_a\gamma_a = z\varepsilon B \sum_a n_a\gamma_a = DnP,$$

$$(z\varepsilon = \text{charge de l'ion de valence } z;\quad D = z\varepsilon B$$

$$P = \frac{1}{Z}\sum \gamma_a g_a e^{-u_a/kT}),$$

D est un facteur qui mesure la fréquence des chocs (exprimé en Amp/cm²) ; P est la probabilité moyenne pour un ion heurtant la surface de s'y déposer.

Si l'on pose :

$\frac{dln\bar{\gamma}_a}{dT} = \left(\frac{dln\bar{\gamma}_a}{dT}\right)$ = valeur moyenne de γ_a pour les états avec $\gamma_a \neq 0$;

$\bar{\bar{u}}_a$ = valeur moyenne de u_a pour les états avec $\gamma_a \neq 0$;

$\bar{\bar{u}}_i$ = valeur moyenne de u_i pour tous les états ;

on a facilement [10] :

$$lnP = ln\bar{\gamma}_a + \int \frac{(\bar{\bar{u}}_a - \bar{u}_i)}{kT^2}\,dT + lnc.$$

En posant :

$$\gamma = c\bar{\gamma}_a \qquad \text{et} \qquad U = -\int \frac{(\bar{\bar{u}}_a - \bar{u}_i)}{kT^2}\,dT,$$

on a :

$$P = \gamma e^{-U},$$

et donc :

$$\text{(IV)}\qquad i_c = Dn\gamma e^{-U},$$

Dans cette relation, D est proportionnel à $\sqrt{T}$; e^{-U} mesure la probabilité pour un ion d'appartenir à l'un des états pour lesquels la décharge est possible ; tandis que γ donne la probabilité de décharge effective pour les ions appartenant à ces mêmes états.

γe^{-U} tient donc compte de :

a) l'influence de la loi de répartition des niveaux ioniques dans la solution et dans le métal ;

b) l'influence éventuelle de la répartition des niveaux électroniques dans le métal ;

c) les effets « stériques » dans la séparation de l'ion hydraté ;

d) les effets de l'état de surface du métal ;

e) les effets de la constitution de la couche double.

Pour la vitesse de dissolution on peut admettre, d'une façon analogue, une loi de la forme :

$$\text{(V)} \qquad i_a = A \cdot \delta \cdot e^{-Q},$$

A est un facteur de fréquence (qui correspond à Dn), e^{-Q} mesure la probabilité pour un constituant de la phase métallique d'appartenir aux états pour lesquels il y a possibilité de dissolution, et δ la probabilité moyenne de dissolution effective pour ces états.

Il est particulièrement important d'examiner l'influence de la différence de potentiel $E_A + \Delta E_A$ (*) entre les phases au contact, différence que nous admettrons définissable avec les précisions d'usage, mais dont la variation ΔE_A est en tout cas directement accessible à la mesure.

Les lois expérimentales, relatives à la variation de la surtension (de barrière) avec la densité du courant, ont la forme de l'équation (2).

On peut donc admettre, comme hypothèse assez justifiée, les lois suivantes pour la variation de U et Q avec la tension $E_A + \Delta E_A$ au contact métal/solution (**) :

$$\text{(VI)} \qquad \begin{cases} U = U_0' + \sigma' z\varepsilon E_A + \sigma'' z\varepsilon \Delta E_A \\ Q = Q_0' - \tau' z\varepsilon E_A - \tau'' z\varepsilon \Delta E_A. \end{cases}$$

Si l'électrode M/MX_{aq} prend, en absence de courant, un potentiel E^0 relativement à l'électrode de référence, on peut écrire :

$$\text{(VII)} \qquad E_A = E^0 + K,$$

où la const. K introduit les contributions (invariables dans les conditions fixées) de l'électrode de référence et du contact intermétallique.

On peut donc en posant :

$$U_0 = U_0' + z\varepsilon\sigma' K ; \qquad Q_0 = Q_0' - z\varepsilon\tau K,$$

écrire :

$$\text{(VIII)} \qquad \begin{cases} U = U_0 + \sigma' z\varepsilon E^0 + \sigma'' z\varepsilon \Delta E_A \\ Q = Q_0 - \tau' z\varepsilon E^0 - \tau'' z\varepsilon \Delta E_A. \end{cases}$$

Dans ces relations figurent les grandeurs mesurables E^0 et ΔE_A.

En absence de courant, c'est-à-dire dans un état, dans lequel :

$$i_a = i_c = i^0 ; \quad \Delta E_A = 0 ; \quad n = n^0 ; \quad \gamma = \gamma^0 ; \quad \delta = \delta^0$$

on a :

$$\text{(IX)} \qquad i^0 = Dn^0\gamma^0 e^{-(U_0 + \sigma' Z\varepsilon E^0)} = AS^0 e^{-(Q_0 - \tau' Z\varepsilon E^0)}$$

C'est-à-dire (N étant le nombre d'Avogadro et $F = N\varepsilon$) :

$$\text{(X)} \qquad E^0 = \frac{N(Q_0 - U_0)}{zF(\sigma' + \tau')} + \frac{N}{zF(\sigma' + \tau')} ln\left(\frac{D\gamma^0}{A\delta_0}\right) + \frac{N}{zF(\sigma' + \tau')} lnn^0,$$

relation qui correspond à la formule de Nerns, si l'on admet :

$$RT = \frac{N}{\sigma' + \tau'}.$$

La relation précédente (dans laquelle on peut grouper les termes indépendants de n^0 et expliciter un coefficient d'activité pour les ions en solution), met en évidence le fait que la place d'un métal dans la série électrochimique est liée aux valeurs de $D\gamma^0$, $A\delta^0$ et de :

$$\frac{N(Q_0 - U_0)}{zF(\sigma' + \tau')} = \frac{N(Q_0' - U_0')}{zF(\sigma' + \tau')} - K.$$

Les vitesses des processus d'échange dans les deux directions dépendent, par contre, des valeurs séparées des grandeurs : $D\gamma e^{-U}$ et $A\gamma e^{-Q}$.

Lorsque ces valeurs séparées sont faibles, les vitesses des échanges sont petites, et il est très probable que la vitesse avec laquelle les conditions d'équilibre sont atteintes soit alors faible.

On peut donc comprendre la possibilité d'existence d'états « quasi stationnaires » (même en l'absence de couches de surface, etc.) qui s'écartent considérablement des conditions d'équilibre thermodynamique.

En envisageant, par exemple, les phénomènes au passage du courant dans le sens anodique, on a :

$$i = i_a - i_c = i^0 \left(\frac{\delta}{\delta^0} e^{\tau'' z\varepsilon \Delta E_A} - \frac{n\gamma}{n^0\gamma^0} e^{-\sigma'' z\varepsilon \Delta E_A}\right).$$

Si ΔE_A est tellement élevé que les processus inverses peuvent être négligés, on a :

$$i = A\delta e^{-(Q_0' - \tau' z\varepsilon E_A - \tau'' z\varepsilon \Delta E_A)}$$

(*) Par convention, nous posons E_A (valeur en absence de courant) positif lorsque l'électrode est à un potentiel supérieur à celui de la solution ; et ΔE_A positif lorsqu'il s'agit d'une polarisation anodique.

(**) On a supposé différents les coefficients σ' et σ'', et de même τ' et τ''. En effet il ne semble pas évident *a priori* que des fractions égales de E_A et ΔE_A interviennent dans les effets de barrière.

On comprend bien que la valeur de la polarisation ΔE_A nécessaire pour obtenir le courant i_a soit liée à Q_0' et δ.

La grandeur $\frac{N(Q_0' - U_0')}{zF(\tau' + \sigma')} - K$ est sans doute d'un ordre de grandeur fixé par la valeur de l'expression :

$$\frac{1}{z}(\Lambda + \Sigma V - W + \text{const}),$$

(toutes les grandeurs sont exprimées en électron-volts), Λ est la chaleur de sublimation du métal, ΣV le travail total d'ionisation de l'atome gazeux, et W l'énergie d'hydratation de l'ion gazeux (*) (ou de formation de complexes), tandis que la const. introduit la contribution de l'électrode de référence. En effet, les valeurs du tableau II, données à titre purement indicatif (par suite de l'incertitude des méthodes de détermination de W et de Φ), montrent bien le parallélisme entre les valeurs relatives de cette expression et celles du « potentiel normal » (malgré les simplifications introduites en négligeant les variations d'entropie, etc.). Ces données ne permettent d'ailleurs *a priori* d'en tirer aucun renseignement sur les valeurs séparées de U_0' et Q_0'.

Pour obtenir des indications plus approfondies, on peut développer les considérations suivantes :

1° L'ordre de grandeur maximum de U_0', peut être considéré comme défini par l'énergie W correspondant à la rupture totale des liaisons qui engagent l'ion dans la solution, avant la récupération d'énergie lors de la séparation.

Les métaux inertes présentent, en effet, des énergies $W\left(\text{et } \frac{W}{z}\right)$ particulièrement élevées (**) ; mais ceci ne suffit pas pour expliquer leur comportement, relativement aux métaux normaux et intermédiaires, qui ont aussi parfois des énergies du même ordre de grandeur (Zn, Cd, Cu). On doit par conséquent conclure que, à côté de la valeur élevée de W, joue ici un rôle important ce qu'on peut appeler le degré « d'interpénétration mutuelle » des courbes d'énergie potentielle (chimique) de l'ion dans la phase métallique et dans la solution. Nous reviendrons sur cette question (*).

2° L'ordre de grandeur maximum de Q_0', peut être, d'une façon analogue, considéré comme défini par le travail de « formation » de l'ion et de son « extraction » de la phase métallique, avant l'intervention des forces d'hydratation. Les ions ne peuvent pas, en général, être considérés préexistants dans les phases métalliques sous leur forme d'ionisation définitive (**); en d'autres termes, leur formation, lors de la dissolution anodique, exige un travail d'ionisation partielle et de relâchement des liens de cohésion.

La somme de ces deux travaux est donnée par :

$$\Phi_j = \Lambda + \Sigma V - z\Phi.$$

D'autre part, si l'on prend en considération les valeurs relatives (tabl. II) de :

$$\frac{1}{z}(\Lambda + \Sigma V - z\Phi),$$

on doit conclure que la cinétique de la dissolution n'est pas simplement fixée par Φ_J.

Il faut donc considérer la contribution des forces

Tableau II (*)

Métal	Ion	Λ	ΣV	W	$\frac{1}{z}(\Lambda + \Sigma V - W)$	E^0_H	Φ	$\frac{1}{z}(\Lambda + \Sigma V - z\Phi)$	$\frac{1}{z}(\Lambda + \Sigma V)$
Hg	Hg^{++}	0,63	29,03	20,6	4,53	+ 0,85	4,5	10,33	14,83
Sn	Sn^{++}	3,37	21,8	18,4	3,38	— 0,136	4,4	8,2	12,6
Cd	Cd^{++}	1,16	25,76	20,1	3,41	— 0,4	4,0	9,46	13,46
Zn	Zn^{++}	1,19	27,26	22,7	2,87	— 0,76	3,7	10,52	14,27
Ag.....	Ag^{+}	2,95	7,54	5,7	4,79	+ 0,8	4,7	5,79	10,49
Cu	Cu^{+}	3,52	27,68	(7?)	4,2	+ 0,52	4,2	7,0	11,20
	Cu^{++}	3,52	27,88	23,5	3,95	+ 0,33	4,2	11,5	15,7
Fe	Fe^{++}	4,10	23,99	22,0	3,04	— 0,44	4,4	9,64	14,04
Ni	Ni^{++}	3,70	25,81	22,8	3,35	— 0,25	4,3	10,45	14,75

(*) Toutes les valeurs sont en électron-volts, les valeurs de W et Φ sont approximatives. Pour la bibliographie, voir notamment (17).

(*) W est directement déterminable seulement en valeur relative, c'est-à-dire en attribuant par convention la valeur. zéro à l'énergie d'hydratation d'un ion de référence (par ex de l'ion H^+).

(**) Voir Bernal et Fowler [12].

(*) Pour les relations entre ces courbes et la cinétique des processus électrolytiques voir les travaux d'Audubert [9] et de ces collaborateurs.

(**) L'ordre de grandeur du nombre d'électrons par atome qu'on peut considérer « libres » (même dans le schéma simplifié de la théorie des électrons libres) est en général bien inférieur à 1 [13].

de solvatation (et interioniques, en particulier celles qui sont dues aux anions) dans la formation des ions, et, par conséquent, la possibilité de ces forces d'agir sur les constituants des phases métalliques.

En conclusion, on doit reconnaître, tant pour les processus anodiques que pour les processus cathodiques, l'importance fondamentale, dans la cinétique des échanges ioniques, du « degré d'interpénétration » mutuelle des courbes d'énergie potentielle (chimique) des ions dans la phase métallique et dans la solution, interpénétration qui définit la valeur maximum de l'énergie potentielle dans les configurations successivement traversées par les ions dans leurs échanges et les facteurs de probabilité γ et δ, c'est-à-dire l'importance de la contribution du travail électromagnétique qui doit rendre la transformation possible.

Comportement électrochimique et propriétés physicochimiques. — Les métaux de chacune des deux classes limites présentent encore les analogies suivantes :

1° Les métaux de la première classe ont de grands volumes atomiques, des réseaux à structure « ouverte» (dans le sens de Hume Rothery (*)) ; une température de fusion moyenne ou basse, une chaleur de sublimation inférieure à 80 Kcal/mole ; une tendance très forte à la recristallisation aux basses températures ; faibles résistance mécanique et dureté ; faibles température de Debye et tension superficielle à l'état liquide, des mobilités et des coefficients d'autodiffusion élevés, une satisfaisante correspondance à la loi de DULONG et PETIT, etc. On peut admettre que les constituants des phases métalliques soient animés par des mouvements d'agitation thermique avec de considérables amplitudes et de faibles forces de rappel. Ces constituants peuvent ainsi aisément sesoustraire partiellement aux actions de cohésion et subir celles des champs de force de la solution qui peuvent en compléter (en coopération avec le champ électrique appliqué) la transformation en ions hydratés.

Dans les processus cathodiques, ces propriétés peuvent permettre une neutralisation et insertion partielle de l'ion dans la phase métallique, et ceci avant sa complète déshydratation.

L'efficacité de l'intervention des forces de cohésion dans le processus de séparation cathodique est en bon accord avec la structure macrocristalline des dépôts cathodiques, qui montre la facilité de l'accroissement des germes cristallins.

(*) La différence entre les rayons atomique et ionique est élevée ([14]).

2° Les métaux inertes ont des propriétés opposées à celles qui viennent d'être rappelées ; les distances réticulaires sont faibles, les structures sont « fermées » (dans le sens de Hume ROTHERY), les vibrations thermique sont petite amplitude et les forces de rappels ont élevées ; les liaisons de cohésion engagent (selon les récentes idées de L. PAULING ([15])) aussi les électrons des sous-couches *d* incomplètes ; les propriétés magnétiques de la phase métallique sont d'une importance essentielle.

Le comportement magnétique, optique et chimique des ions de ces métaux en solution (dont les énergies W sont toujours élevées), montre bien l'existence de liaisons intéressant les électrons *d* (*).

On peut donc avancer actuellement l'hypothèse suivante : les caractères structuraux des métaux inertes empêchent, lors de la dissolution, une intervention efficace des champs de solvatation dans la formation et extraction des ions. Ce sont des actions chimiques spécifiques (dues, par exemple, à des anions fortement déformables, ayant de petits rayons, etc.) et l'intervention d'un champ électrique extérieur, qui doivent produire une « activation » suffisante pour permettre aux ions de franchir la configuration intermédiaire à énergie potentielle maximum (c'est-à-dire celle qui correspond à l'état d'ion, partiellement formé, mais pas encore hydraté).

Dans la séparation cathodique, ces mêmes propriétés (et peut-être aussi les liaisons qui engagent les électrons *d* de l'ion hydraté) entravent la transformation de l'ion hydraté en constituant de la phase métallique. On a ainsi la nécessité d'une « activation électrique » et une dégradation d'énergie électromagnétique en chaleur ; les germes cristallins ont une petite probabilité de s'accroître.

A l'appui des considérations ici développées on peut apporter un ensemble imposant d'expériences relatives au comportement électromoteur, à la polarisabilité, aux réactions de déplacement (et d'autodéplacement), à la formation de piles de concentration, etc.

Une méthode d'étude directe et très intéressante de la vitesse des échanges ioniques est celle qui utilise les indicateurs radioactifs (**).

Les expériences de HEVESY et de HEVESY-BILTZ ([16]) ont déjà montré pour le plomb la réalité et l'importance des échanges ioniques. Nous attendons de

(*) Il est, par exemple, bien connu que le paramagnétisme de ces ions correspond à une action de « blocage » des moments orbitaux, probablement par action des champs de solvatation.

(**) Les résultats de ces expériences sont du plus grand intérêt, lorsqu'on a éliminé les causes d'hétérogénéité (c'est-à-dire de formation de « couples locales ») et de passivation.

ce côté (et particulièrement des expériences en cours de M. Haïssinsky à Paris) une nouvelle confirmation des idées ici développées.

D'autres aspects importants du comportement électrochimique des métaux inertes sont les suivants :

a) l'influence de la nature de l'anion (laquelle d'ailleurs est intuitive si on pense que les échanges ioniques de ces métaux sont de véritables « réactions de surface ») ;

b) les relations entre inertie et états de passivité (qui ne doivent pas être confondus, puisque ces derniers peuvent être présentés par tous les métaux et qu'ils sont essentiellement attribuables à des films superficiels d'adsorption ou bien à des couches de composés insolubles ; tandis que l'inertie c'est une propriété intrinsèque d'un groupe particulier de métaux, dont elle peut, d'ailleurs, faciliter la passivation) ;

c) les rapports entre l'hydrogène et ces métaux (surtension, catalyse, influence de l'hydrogène sur les effets de barrière, sur les structures des dépôts, sur l'activité chimique, sur la formation d'amalgames, etc.) ;

d) le comportement dans les solutions de sels complexes, dans des milieux non aqueux, dans les processus d'oxydo-réduction, etc.

Les deux premiers points ont été déjà discutés dans des précédents travaux ([1]), les autres vont être traités prochainement.

Milano, Institut de Chimie-Physique et d'Électrochimie de l'Université, décembre 1947.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Piontelli. — *Ric. Scient.*, **17**, sept.-oct. (1947) ; id. (sous presse). Comm. au XIe Congrès de Chimie, Londres, juillet 1947.

(2) R. Piontelli et collab. — *Chimica e Industria*, **21**, 478 (1939) ; **22**, 65 (1940) ; **23**, 353 (1941) ; *Metallurgia Italiana*, **34**, juin, 1940. — Förster. — *Elektrochemie wässeriger Lösungen*, Leipzig, 1922. — Audubert. — *J. de Physique* (8), **3**, 81 (1942).

(3) Heyrovsky. — *Polarographie*, Wien, 1941, p. 145.

(4) U. R. Evans. — *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, London, 1939.

(5) T. B. Senderens. — *Bull. Soc. Chim.* (3), **11**, 424 (1894). — R. Piontelli, L. Canonica, G. Monteggia. — Comm. au XIe Congrès de Chimie, Londres, juillet 1947.

6) M. Volmer. — *Kinetik der Phasenbildung*, Berlin, 1939 ; *Elektrolytische Kristallwachstum*, Paris, 1936.

7) M. Le Blanc. — *Die Elektromotorische Kräfte der Polarisation*, Halle, 1910.

(8) Glasstone, Laidler, Eyring. — *The Theory of rate Processes*, New York, 1941. — M. Haïssinsky. — *C. R.*, **220**, 356 (1945).

(9) R. Audubert. — *J. Chim. Phys.*, **21**, 351 (1924) ; *Journal de Physique* (8), **3**, 81 (1942).

(10) R. Piontelli. — *Rend. R. Ist. Lomb.*, **75**, fasc. II (1941-42).

(11) L. Brillouin. — *La Mécanique Statistique*, Paris, 1930.

(12) Bernal-Fowler. — *J. Chem. Phys.*, **1**, 535 (1933).

(13) G. Fröhlich. — *Elektronentheorie der Metalle*, Berlin, 1936.

(14) Hume Rothery. — *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, London, 1946.

(15) L. Pauling. — *Physical Rev.*, **54**, 899 (1938) ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 542 (1947).

(16) Hevesy. — *Phys. Z.*, **16**, 52 (1915). — Hevesy et Biltz. — *Z. Phys. Chem.* (B), **3**, 271 (1929).

(17) Butler. — *Electrocapillarity*, London, 1940 ; Gurney. — *Ions in Solution*, Cambridge, 1940.

ÉNERGIE DE LIAISON DES HYDROCARBURES. *

Par Jean G. VALATIN

L'importance de la connaissance des énergies de liaison dans la chimie organique a été reconnue depuis longtemps. On a aussi émis l'avis qu'une connaissance précise des possibilités énergétiques pourrait procurer aux chimistes un outil aussi efficace que la notion de la valence chimique elle-même. Si, par contre, la thermochimie des liaisons organiques n'a pas montré jusqu'ici beaucoup de signes de cette efficacité, c'est surtout à cause de son état actuel caractérisé par des vues extrêmement différentes et même opposées.

La divergence la plus importante concerne la valeur de la chaleur de sublimation du carbone qui intervient dans tous les calculs d'énergie de liaison des composés organiques. Par exemple, dans le cas simple du méthane on obtient par des mesures thermochimiques précises après réduction au 0°K,

$$C(\text{graphite}) + 2H_2 = CH_4 + 15{,}987 \text{ kcal/mole}$$ [1].

Pour calculer la valeur de l'énergie moyenne de la liaison C — H dans le méthane, il faut encore connaître l'énergie de dissociation de la molécule H_2 et la chaleur de sublimation du carbone. Pour l'énergie de dissociation de la molécule hydrogène, des mesures spectroscopiques donnent une valeur très précise, $D(H_2) = 103{,}22$ kcal/mole, [2] mais la détermination directe de la chaleur de sublimation du carbone présente des difficultés. Les méthodes diverses, — la méthode dynamique partant d'une détermination de la perte de poids d'un filament incandescent du carbone dans le vide et la méthode d'équilibre dans l'arc du carbone, — fournissent des résultats divergents. Les mesures d'équilibre semblent d'ailleurs être accompagnées d'effets secondaires.

Une possibilité pour éviter ces difficultés est donnée par un calcul indirect de la chaleur de sublimation du carbone, en partant de l'énergie de dissociation de la molécule simple CO, qui peut être déterminée par les spectres moléculaires. Un nombre considérable d'effets observés dans le spectre de CO permet une détermination univoque de l'énergie de dissociation de la molécule CO, selon le schéma de dissociation donné par Schmid et Gerö [3], [4]. A l'aide de ce schéma de dissociation de CO on peut écrire à 0°K [5] :

$$
\begin{array}{lr}
CO(\text{gaz}) \rightarrow C(^5S) + O(^3P_2) & -\ 255{,}514 \text{ kcal/mole} \\
O(^3P_2) \rightarrow 1/2\ O_2(\text{gaz}) & +\ 58.577 \quad » \\
C(\text{graphite}) + 1/2\ O_2(\text{gaz}) \rightarrow CO(\text{gaz}) & +\ 27{,}202 \quad » \\
\hline
C(\text{graphite}) \rightarrow C(^5S)(\text{gaz}) & -\ 169{,}735 \text{ kcal/mole.}
\end{array}
$$

On obtient une valeur $L_2 = 169{,}735$ kcal/mole pour la chaleur de sublimation de graphite en des atomes ^5S du carbone.

Le fait qu'on trouve des valeurs tellement différentes pour la chaleur de sublimation du carbone et les énergies de liaison déduites, tient aussi à ce qu'on a proposé des valeurs différentes pour l'énergie de dissociation de la molécule CO et qu'on part souvent aussi des points de vue théoriques différents. Au lieu d'entrer ici dans un exposé un peu polémique touchant la littérature assez grande et assez contradictoire, j'aimerais plutôt exposer quelques points de vue théoriques généraux et montrer quelques conséquences de la valeur de la chaleur de sublimation du carbone déduite du schéma de Schmid et Gerö, dans ses applications au calcul des énergies de liaison des hydrocarbures. On obtient une interprétation satisfaisante des faits thermochimiques, qui selon notre opinion est justement la seule interprétation possible.

L'emploi des résultats concernant la molécule CO pour déterminer les énergies de laision de composés organiques a été faite [6] par Schmid et Gerö à Budapest, immédiatement après la détermination de l'énergie de dissociation de CO, en 1936. Ce travail fut repris par Gerö en 1944, en vue d'une systématisation des données accessibles, travail qui fut interrompu par la mort subite et tragique de Gerö. D'autre part, après la guerre un grand nombre de publications sont paru contenant de nouvelles données thermochimiques, — je pense surtout aux beaux travaux de M. Rossini et de ses collaborateurs à

* Conférence faite le 10 mars 1948, à la séance de la Société de Chimie Physique.

Washington, — et ces travaux donnent une base beaucoup plus solide à nos connaissances accessibles par des mesures calorimétriques. C'est pour finir le travail de Gerö, que je devais m'occuper de ce problème, en utilisant aussi les résultats plus récents. Les résultats, desquels j'aurai l'occasion de vous faire connaître quelques-uns, sont alors les résultats de ce travail de Gerö et de la continuation de ce travail.

En revenant au problème du méthane, nous obtenons, en utilisant la valeur déduite de la chaleur de sublimation du carbone,

$$CH_4 \rightarrow C(^5S) + 4H(^2S) - 392{,}16 \text{ kcal/mole.}$$

En supposant que la dissociation du méthane est décrit par cette équation, pour la valeur d'une liaison moyenne C — H il résulte 392,16/4 = 98,04 kcal/mole. Pour obtenir des valeurs caractérisant une seule molécule, nous devons réduire toutes les données à 0°K.

Nous avons supposé que les énergies de liaison dans le méthane doivent être comptées à partir d'une énergie correspondant à l'état ^5S du carbone. C'est l'état d'énergie le plus bas de la configuration quadrivalente sp^3 de l'atome carbone. Dans la littérature on trouve souvent un point de vue qui ne tient pas compte du fait que le carbone est en général quadrivalent dans les composés organiques et selon lequel on cherche des énergies de liaison comptées à partir de l'état fondamental ^3P du carbone, correspondant à la configuration divalente s^2p^2. Il y a aussi un autre point de vue, selon lequel on devrait calculer les énergies de liaison à partir d'un état-hypothétique du carbone, l'état de valence du carbone, dont l'énergie devrait être déterminée par des considérations théoriques.

Mais d'une part, dans les considérations concernant les composés organiques on doit tenir compte de la quadrivalence du carbone et d'autre part, pour obtenir des énergies de liaison accessibles à l'expérience, donc des énergies de liaison ayant un sens physique naturel et général, on doit compter ces énergies de liaison à partir d'un état dissocié de la molécule, correspondant à des états d'énergie bien définis des constituants. Les niveaux de vibration de l'état fondamental d'une molécule tendent vers une limite correspondant à la dissociation de la molécule, et par des convergences successives on arrive à des états bien définis des atomes constituants. On peut aussi caractériser l'état fondamental d'une molécule par une fonction de potentiel, qui s'obtient en prenant la moyenne des énergies d'interaction entre les particules de la molécule par rapport au mouvement rapide des électrons, et ces fonctions de potentiel ont aussi des valeurs asymptotiques correspondant à des grandes valeurs des distances interatomiques, qui appartiennent à des états bien définis des atomes. Il semble que c'est assez généralement l'état ^5S du carbone quadrivalent qui intervient de cette façon dans les calculs d'énergie de liaison des composés organiques.

L'énergie d'excitation de l'état ^5S du carbone n'a été déterminée directement par les spectres atomiques que tout récemment par Shenstone (7) donnant 33735,2 cm^{-1}, et le fait que sa valeur de $\sim$ 33800 cm^{-1} déduite par Schmid et Gerö de l'interprétation des effets de prédissociation dans le spectre de CO constituait jusqu'alors la plus précise des valeurs proposées, confirme aussi le schéma de dissociation de CO donné par Schmid et Gerö.

Les données thermochimiques sur les paraffines, complétées surtout par les travaux de Prosen, Pitzer et Rossini (8), permettent de tirer beaucoup de conclusions sur les énergies de liaison des hydrocarbures paraffines. Le fait le plus remarquable c'est, qu'à part quelques petites variations des énergies de liaison dans les premiers termes de la série paraffinique, on peut observer une additivité des énergies de liaisons, la chaleur de formation des n-paraffines croissant régulièrement à partir de n-hexane de 3,673 kcal/mole par radical CH_2 à 0°K. On connaît aussi les chaleurs de formation des paraffines isomères, par exemple les valeurs pour les 18 octanes et on peut comparer les valeurs correspondantes et faire des conclusions concernant les légères différences observées.

En tout cas, il est à remarquer que la loi de force de la liaison chimique est caractérisée par une fonction potentiel, tandis que les valeurs des énergies de liaison déduites des valeurs thermochimiques correspondent au plus bas état d'énergie discret de la molécule au lieu des minima de ces fonctions potentiel. Ainsi, pour voir clairement les changements dans la loi de force, on devrait comparer plutôt les valeurs théoriques, obtenus par soustraction des énergies du niveau fondamental, c'est-à-dire la demie somme des fréquences de vibration de l'état fondamental ce qui caractérise plutôt la dynamique du mouvement intérieur de la molécule que la loi de force. Ces fréquences de vibration ne sont pas toujours connues, mais il serait intéressant d'étudier de cette manière la variation des énergies de liaison dans les molécules isomères.

On doit aussi faire une remarque en ce qui con-

cerne les radicaux CH_3, CH_2, CH dans les hydrocarbures paraffines. En calculant les énergies de liaison de ces radicaux, on doit toujours considérer les états des radicaux libres correspondant aux états formés d'atomes $C(^5S)$ et $H(^2S)$, dans le sens que nous avons exposé en relation avec le rôle de l'état ^5S du carbone. Dans la littérature on parle souvent des états moléculaires de ces radicaux, différant de ces états de radicaux libres, et en général on ne tient pas compte du fait, que même dans le cás si ces états moléculaires existent, ce sont les états de radicaux libres qui doivent être pris en considération pour le calcul des énergies de liaison, car ce sont ces états qui correspondent aux limites de dissociation. En ce qui concerne le radical CH, on l'identifie très souvent avec l'état $CH(X^2\Pi)$ du spectre doublet de la molécule CH, quoique la combinaison $C(^5S) + H(^2S)$ ne donne pas un tel état, et que l'état du radical libre CH devrait être un état $^4\Sigma$. En outre, un grand nombre d'effets de prédissociation du spectre doublet de CH montrent, selon les observations de Schmid et Gerö (9), que tous les états doublets de la molécule CH observés dans les décharges électriques correspondent à des configurations électroniques excitées du carbone. Ainsi, l'état $X^2\Pi$ ne correspond pas, lui non plus, à la configuration divalente s^2p^2 du carbone, comme on le suppose souvent, et il est vraisemblable aussi que le radical méthylène CH_2 n'a pas non plus un état plus bas que l'état de radical libre. Dans ce qui suit, nous supposerons que l'énergie nécessaire à dissocier le radical CH_2 en un radical CH et un atome H est égale à l'énergie de dissociation du radical CH en des atomes $C(^5S) + H(^2S)$.

Les différences obtenues entre les chaleurs de formation de paraffines isomères fournissent aussi une mesure pour l'écart par rapport à l'additivité des énergies de liaison. Pour obtenir des différences caractérisant une liaison donnée, on peut soustraire d'une chaleur de formation donnée la chaleur de formation de la molécule résultant de la précédente en remplaçant le radical en question par un atome hydrogène.

Par exemple, en effectuant la différence de chaleur de formation entre le 3-méthyl-heptane et le *n*-heptane, entre le 3-méthyl-hexane et le *n*-hexane, entre le 2,4-diméthyl-hexane et le 2-méthyl-hexane, on obtient à un centième près 3,98 kcal/mole. Cette valeur est caractéristique de la liaison d'un radical méthyle avec le troisième atome carbone d'une chaîne de paraffine.

En supposant que l'énergie de cette liaison est identique à celle de la liaison moyenne C—C des paraffines, qu'on peut déduire de la différence 3,673 kcal/mole entre les chaleurs de formation des *n*-paraffines successives, la différence 3,98 — 3,67 = 0,31 kcal/mole donne la valeur d'énergie, par laquelle la somme des énergies de liaison dans le radical méthyle CH_3 surpasse le triple de la liaison moyenne dans le radical méthylène CH_2. C'est aussi l'excès d'énergie nécessaire pour arracher un atome hydrogène du radical méthyle en plus de l'énergie de la liaison moyenne $[C - H]_{CH_2}$ du radical méthylène. Avec la notation $\{C - H\}_{CH_3}$ pour l'énergie nécessaire pour arracher un atome hydrogène du radical méthyle on a alors

$$\Delta CH_3 = \{C - H\}_{CH_3} - [C - H]_{CH_2} = 0{,}31 \text{ kcal/mole}.$$

Cette relation peut être déduite du fait, qu'en ajoutant un radical CH_2 à une chaîne de paraffine, la différence de chaleur de formation mesurée correspond à

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} [C - C]_{n\text{-paraffine}} + 2[C - H]_{CH_2} = L_2 \\ \qquad + D(H_2) + 3{,}673 = 276{,}63 \text{ kcal/mole}, \end{array} \right.$$

avec la notation $[C - C]_{n\text{-paraffine}}$ pour la valeur moyenne d'une liaison C—C dans les *n*-paraffines, $L_2 = 169{,}735$ kcal/mole, $D(H_2) = 103{,}22$ kcal/mole, et on peut écrire une équation analogue pour la dissociation entre un radical CH_3 et le troisième atome carbone de la chaîne paraffine. Il faut souligner le caractère arbitraire de l'hypothèse que l'énergie de la liaison méthyle est identique avec $[C - C]_{n\text{-paraffine}}$ et l'écart par rapport à cette hypothèse peut conduire à de légers changements dans les résultats des calculs.

Si on forme les différences entre les chaleurs de formation du 2-méthyl-pentane et *n*-pentane, 2-methyl-hexane et *n*-hexane, 2-méthyl heptane et *n*-heptane, 2, 4-dimethyl-hexane et 3-méthyl-hexane, on obtient presque identiquement 4,78 kcal/mole. La différence 4,78 — 3, 67 = 1,11 kcal/mole peut être interprétée comme l'excès d'énergie correspondant à un deuxième radical méthyle à la fin d'une chaîne paraffine. L'excès moyen d'énergie par radical méthyle est, ainsi, dans le cas de deux radicaux méthyle en fin de chaîne, 1,11 + 0,31/2 = 0,71 kcal/mole. C'est aussi une mesure de l'écart par rapport à l'additivité des énergies de liaison dans ce cas simple.

Dans les *n*-paraffines C_nH_{2n+2}, la somme des énergies de liaison

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} (n - 1)[C - C]_{n\text{-paraffine}} + (2n + 2)[C - H]_{CH_2} + \\ \qquad + 2\Delta CH_3 = nL_2 + (n + 1)D(H_2) - \Delta H_f^o. \end{array} \right.$$

En combinant cette équation avec l'équation (1), il résulte que

$$4[C - H]_{CH_2} + 2\Delta CH_3 = L_2 + 2D(H_2) - - (\Delta Hf^o + (n - 1)3{,}673).$$

ΔHf^o est la chaleur de formation de la *n*-paraffine à partir de H_2 et du graphite. La valeur de la quantité entre parenthèses est également — 12,61 kcal/mole pour les *n*-paraffines à partir du hexane. En substituant les valeurs pour L_2, $D(H_2)$ et ΔCH_3, on obtient pour l'énergie moyenne de liaison $[C-H]_{CH_2}$ dans le méthylène

$$[C - H]_{CH_2} = 97{,}04 \text{ kcal/mole.}$$

On peut supposer que c'est aussi l'énergie nécessaire pour arracher un atome hydrogène du radical libre CH_2. Pour l'énergie moyenne de liaison C — C dans les *n*-paraffines il vient

$$[C - C]_{n\text{-paraffine}} = 82{,}55 \text{ kcal/mole.}$$

Il faut distinguer les énergies moyennes de liaison ainsi déduites des énergies de liaison correspondant à la rupture d'une liaison déterminée. En général, ce sont ces dernières qui ont un sens physique plus précis, et les énergies moyennes de liaison ne peuvent même pas toujours être définies.

Dans le méthane nous avons obtenus $[C—H]_{CH_4} =$ 98,04 kcal/mole pour l'énergie moyenne de la liaison C—H. Nous avons

$$[C - H]_{CH} = [C - H]_{CH_2} = 97{,}04 \text{ kcal/mole}$$
$$2[C - H]_{CH_2} = 194{,}08 \text{ kcal/mole}$$
$$3[C - H]_{CH_3} = 3[C - H]_{CH_2} + \Delta CH_3 = 291{,}12 + + 0{,}31 = 291{,}43 \text{ kcal/mole}$$
$$4[C - H]_{CH_4} = 392{,}16 \text{ kcal/mole.}$$

Pour l'énergie nécessaire à la rupture d'un atome hydrogène du méthane il vient

$$\{C - H\}_{CH_4} = 392{,}16 - 291{,}43 = 100{,}73 \text{ kcal/mole.}$$

Cette valeur d'énergie a été aussi déterminée directement par des mesures de cinétique de réaction par ANDERSEN, KISTIAKOWSKY et VAN ARTSDALEN (10). Ils ont obtenu $\{CH\}_{CH_4} = 100{,}8 \pm 1$ kcal/mole à 0°K. On voit l'accord complet de ce résultat avec les calculs basés sur la valeur $L_2 = 169{,}735$ kcal/mole de la chaleur de sublimation du carbone.

Dans le cas $n = 2$, l'équation analogue à équation (2) donne directement l'énergie nécessaire pour rompre la liaison des deux radicaux méthyle de l'éthane.

$$\{C - C\}_{\text{éthane}} = 82{,}78 \text{ kcal/mole.}$$

VAN ARTSDALEN (11) a proposé un cycle pour calculer cette valeur, sans l'emploie de la chaleur de sublimation du carbone, par la valeur d'énergie obtenue pour la rupture d'une liaison hydrogène dans le méthane. En réduisant ses valeurs à 0°K, on obtient

$$\begin{array}{rcll} 2CH_4 & = & 2CH_3 + 2H & - 201{,}6 \text{ kcal/mole} \\ C_2H_6 + H_2 & = & 2CH_4 & + 15{,}46 \text{ kcal/mole} \\ 2H & = & H_2 & + 103{,}22 \text{ kcal/mole} \\ \hline C_2H_6 & = & 2CH_3 & - 82{,}9 \text{ kcal/mole.} \end{array}$$

Avant de terminer, j'aimerais simplement donner quelques uns des résultats des calculs concernant les autres hydrocarbures. Les hydrocarbures monooléfines (12) montrent des propriétés analogues à celles des paraffines en ce qui concerne la variation de la chaleur de formation dans la série et l'écart par rapport à l'additivité des liaisons. Pour l'énergie nécessaire à rompre la liaison double dans le 1-heptène, les calculs donnent

$$\{C = C\}_{l\text{-heptène}} = 145{,}43 \text{ kcal/mole.}$$

Pour la même quantité dans le 2-méthyl-1-butène on calcule

$$\{C = C\}_{2\text{-méthyle-1-butène}} = 148{,}70 \text{ kcal/mole,}$$

montrant une stabilisation par suite de l'interaction de la liaison double avec le radical méthyle voisin.

Les mêmes méthodes donnent dans les hydrocarbures acétylènes (13), pour l'énergie nécessaire à arracher le radical $\equiv$ CH dans le 1-pentyne

$$\{C \equiv C\}_{1\text{-pentyne}} = 198{,}67 \text{ kcal/mole.}$$

Dans l'acétylène on obtient

$$\{C \equiv C\}_{\text{acétylène}} = 194{,}28 \text{ kcal/mole.}$$

C'est l'énergie nécessaire à rompre l'acétylène en deux radicaux CH. Comme nous savons par des observations concernant les distances interatomiques dans l'acétylène que la liaison CH dans l'acétylène est beaucoup plus forte que la liaison du radical libre CH, cet exemple aussi montre clairement que la somme des énergies nécessaires à rompre les différentes liaisons dans une molécule peut être très différente de l'énergie de formation totale de la molécule à partir de ses constituants.

Pour donner aussi un exemple concernant les hydro-

carbures aromatiques, pour l'énergie moyenne de la liaison C — C dans le benzène on obtient

$$[C - C]_{\text{benzène}} = 120{,}30 \text{ kcal/mole},$$

une valeur plus grande que la moyenne arithmétique d'une liaison simple paraffinique et d'une liaison double des oléfines. C'est un fait connu d'ailleurs par des considérations thermochimiques, même sans la connaissance des valeurs absolues des énergies de liaison.

Quelques conclusions qualitatives, qu'on peut tirer des valeurs relatives des énergies de liaison ([14]), sont connues depuis longtemps. Par exemple, le fait que la liaison CC dans les acétylènes, les oléfines et le benzène est plus forte que la liaison CH, explique les réactions de polymérisation, qui commencent par le départ d'un atome hydrogène. D'autre part, les paraffines, dans lesquelles la liaison C—H est plus forte que la liaison C—C, ont plutôt tendance au cracking de la chaîne carbonée.

La connaissance des valeurs des énergies de liaison devrait permettre, ainsi, de nombreuses conclusions importantes. Naturellement, il faut tenir compte aussi du fait, qu'en calculant les énergies de liaison l'on s'intéresse aux propriétés d'une seule molécule, tandis que dans les réactions chimiques intervient aussi le comportement statistique des molécules, ce qui a pour conséquence le rôle de l'énergie libre fixant la direction d'une réaction et la variation des effets chimiques avec la température.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *Journal of Research of the N. B. S.*, **34**, 403 (1945).

(2) Le facteur de conversion utilisé est $1 \text{ cm}^{-1} = 2{,}8581$ cal/mole.

(3) R. Schmid, L. Gerö. — *Z. phys. Chem.* (*B*), **36**, 105 (1937) *Phys. Zeitschr.*, **39**, 460 (1938).

(4) Les arguments concernant l'énergie de dissociation de la molécule CO, exposés par l'auteur dans une conférence faite au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences, sont à paraître dans la Revue Scientifique.

(5) Article de L. Gerö à paraître.

(6) R. Schmid. — *Matematikai és Természettudományi Értesitö*, **54**, 769 (1936).
R. Schmid, L. Gerö. — *Matematikai és Természettudományi Értesitö*, **56**, 865, (1937), **57**, 637 (1938).

(7) A. G. Shenstone. — *Phys. Rev.*, **72**, 411 (1947).

(8) E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini. — *Journal of Research of the N. B. S.*, **34**, 403 (1945).

(9) L. Gerö, R. Schmid. — *Z. f. Physik*, **118**, 210 (1941).

(10) H. C. Andersen et G. B. Kistiakowsky. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 10 (1943).
G. B. Kistiakowsky, E. R. Van Artsdalen. — *J. Chem. Phys.*, **12**, 469 (1944).

(11) E. R. Van Artsdalen. — *J. Chem. Phys.*, **10**, 653 (1942).

(12) J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini. — *Journal of Research of the N. B. S.*, **36**, 559 (1946).

(13) D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, F. D. Rossini. — *Journal of Research of the N. B. S.*, **35**, 467 (1945).

(14) Voir par exemple R. Cherton. — *Bulletin Soc. Chim. de Belgique*, **52**, 26 (1943).

INTERACTIONS PROTONIQUES DANS LES ACIDES DIBASIQUES

II. CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE DES ACIDES GERMANIQUES (*)

par M. Georges CARPÉNI

RÉSUMÉ

Relations entre les structures spatiales et l'action mutuelle des fonctions acides dans les acides dibasiques mono- et penta-germaniques.

Calcul des distances r, entre protons ionisables, résultant : *a*) des modèles stériques (r_S), *b*) d'une interaction électrostatique pure (r_E).

Remarques sur la valeur de la constante diélectrique.

Influences possibles d'une résonance quantique.

Comparaison avec les acides carbonique, sulfureux, rhodizonique, fumarique, ortho- et méta-phtaliques.

Formule adoptée pour l'acide bibasique mono-germanique : GeO_4H_4.

Note sur le polymorphisme, admis mais improbable, de l'oxyde germanique.

L'étude des solutions aqueuses de l'oxyde germanique, GeO_2, a donné lieu à des recherches nombreuses et variées. La réaction du milieu étant faiblement acide, la présence d'acides germaniques est unanimement admise. Dans des publications récentes ([4], [6]), j'ai donné l'essentiel des divers problèmes que pose la présence de ces composés. Grâce à l'existence d'un point « isohydrique » ([5]), j'ai pu montrer : 1° qu'en solution, *deux* espèces de molécules, intimement interdépendantes, sont *seules* en équilibre ; 2° que ces molécules sont constituées par les acides mono-germaniques et isopolygermaniques pentacondensés ; 3° que leurs constantes de dissociation sont calculables.

Afin de préciser davantage la structure des édifices moléculaires présents, il nous a paru intéressant d'amorcer une discussion plus serrée sur les relations existant, pour les acides germaniques, entre leurs configurations moléculaires spatiales et l'interaction des deux fonctions acides, — les deux molécules étant toutes deux bibasiques.

1° **Acides mono-germaniques.** — Dans un mémoire portant sur le calcul théorique des constantes de dissociation d'acides oxygénés minéraux à partir de leurs structures, Kossiakoff et Harker ([12]) essaient également de résoudre, par analogies, le problème inverse : prévoir, à partir des constantes de dissociation *expérimentales*, la structure la plus probable de l'acide. En considérant, entre autres, l'acide germanique monomère (*), ils lui attribuent la structure $Ge(OH)_4$ plutôt que GeO_3H_2, cette dernière forme étant, estiment-ils, très improbable.

Pour nous rattacher immédiatement à ce problème, considérons d'abord le cas de l'acide germanique habituellement écrit GeO_3H_2, — formule qui présente l'avantage de faire ressortir son caractère bibasique. L'aspect que nous voulons plus particulièrement soulever apparaît dans l'*interaction entre les deux fonctions acides*, problème que nous avons déjà discuté à propos des acides faibles que constituent les ènediols-α-cétoniques du type de l'acide ascorbique (Vitamine C) et apparentés ([3]) (**). La donnée expérimentale qui, surtout pour les acides *symétriques*, traduit le mieux l'action mutuelle des hydrogènes dissociables, s'exprime, le plus simplement, sous la forme $\Delta pk = pk_2 - pk_1$. Comme l'acide germanique a un $\Delta pk = (12{,}7 - 9{,}1 =)\ 3{,}6$, il se situe, de ce point de vue, entre l'acide sulfureux $SO_3H_2 (\Delta pk = 3{,}5)$ et l'acide carbonique $CO_3H_2 (\Delta pk = 3{,}89)$. *En première approximation* (***), les différences entre les Δpk de ces acides pourraient être attribuées aux rayons atomiques : $r(C) = 0{,}77$ Å, — $r(S) = 1{,}04$ Å, — $r(Ge) = 1{,}22$ Å (****). Si l'interaction entre H^+ dissociables est plus forte dans CO_3H_2 que dans SO_3H_2, c'est que, par suite d'un rayon covalent plus faible de l'atome

(*) Pour la première partie (I), voir ([3]), p. 233.

(*) Les auteurs ne parlent pas des acides isopolygermaniques et ne considèrent, même pour l'acide GeO_3H_2, que sa première fonction, la plus forte.

(**) En particulier p. 234 à 243.

(***) L'influence de la résonance sera examinée plus loin. Le groupe $O = C\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ est considéré comme résonnant, car, par exemple, Kossiakoff et Harker (*l. c.*) trouvent un *pk calculé* plus grand que le *pk réel*. La liaison $S \rightarrow O$ étant, par contre, semi-polaire, SO_3H_2 n'est pas résonnant (cf. ([9])).

(****) Valeurs des rayons, d'après Pauling (voir par ex. ([8])).

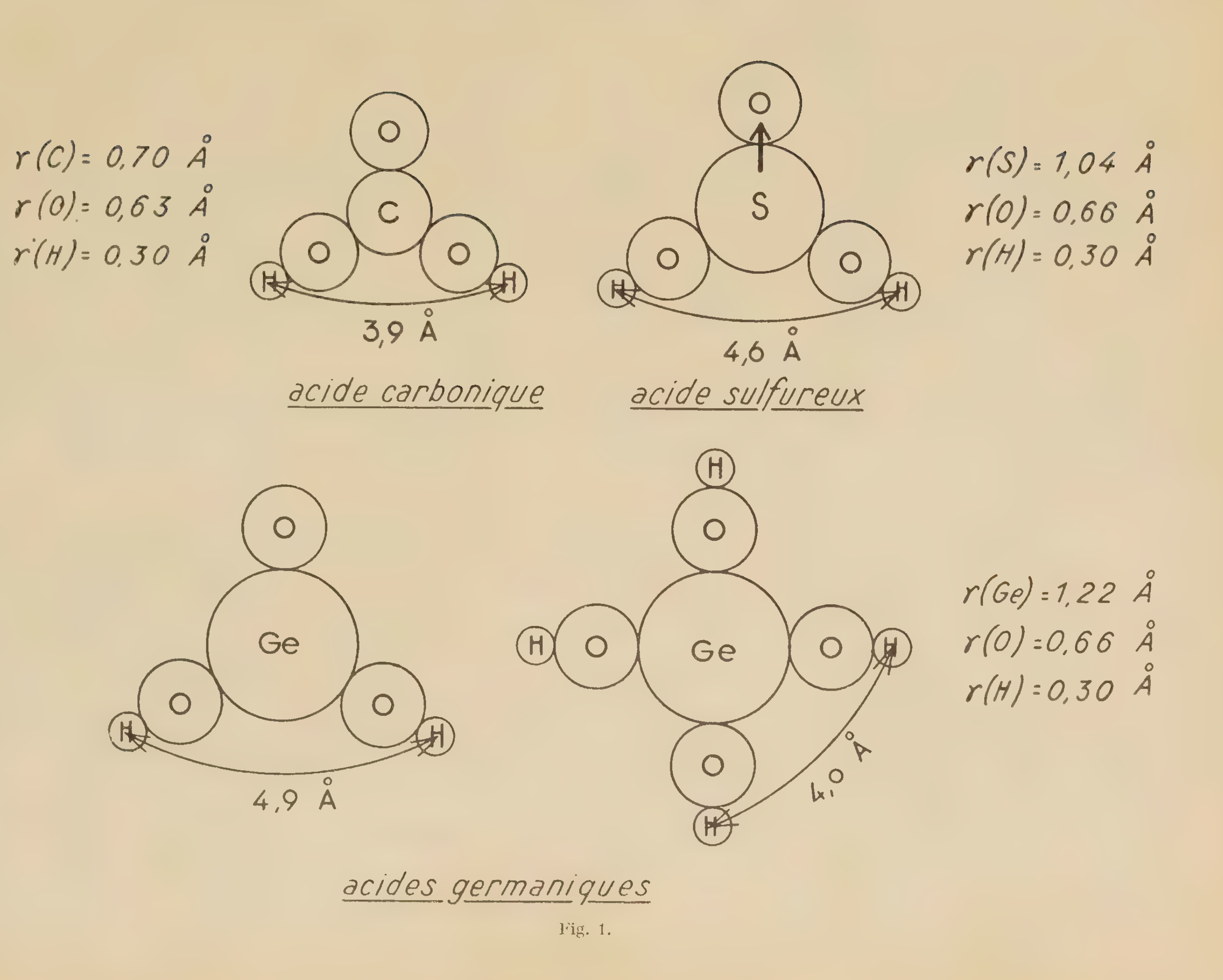

r(C) = 0,70 Å
r(O) = 0,63 Å
r(H) = 0,30 Å
O
C
O
O
H
H
3,9 Å
acide carbonique
O
S
O
O
H
H
4,6 Å
acide sulfureux
r(S) = 1,04 Å
r(O) = 0,66 Å
r(H) = 0,30 Å
O
Ge
O
O
H
H
4,9 Å
H
O
H
O
Ge
O
H
O
H
4,0 Å
r(Ge) = 1,22 Å
r(O) = 0,66 Å
r(H) = 0,30 Å
acides germaniques

Fig. 1.

central, les fonctions acides seraient plus rapprochées dans le premier que dans le second. Toutes choses égales par ailleurs, nous aurions dû nous attendre dans ces conditions, à ce que

$$\Delta pk(GeO_3H_2) < \Delta pk(SO_3H_2),$$

ce qui n'est pas. Sans vouloir tirer des conclusions définitives de chiffres voisins ou approximatifs (*), on doit cependant observer, qualitativement, une indication dans le sens d'une plus forte interaction pour GeO_3H_2 que pour SO_3H_2. En admettant une hydratation supplémentaire : $GeO_3H_2.H_2O$, l'écartement entre les deux oxhydryles voisins serait, dans GeO_4H_4, plus faible (v. fig. 1) et il en résulterait une interaction un peu plus forte que pour SO_3H_2. Cette hypothèse, plausible, rejoint la conclusion de Kossiakoff et Harker, aussi le processus envisagé est-il peut-être correct (v. plus loin).

2° **Acides penta-germaniques.** — A notre connaissance, la constitution des acides germaniques condensés n'a jamais encore été déterminée, ni même envisagée. L'édifice moléculaire le plus directement concevable, pour les acides *penta*-germaniques, est celui d'une bipyramide à base triangulaire (fig. 2-I), avec les angles occupés par les atomes Ge, les arêtes par les ponts O, les deux oxhydryles acides étant accolés aux atomes Ge des sommets. En prenant pour rayons ioniques r(Ge) = 1,22 Å et r(O) = 0,66 Å, on obtient les deux schémas II et III de la figure 2 (II : coupe verticale approchée, deux faces redressées dans un plan ; III : coupe par la base commune). Les six faces de l'hexaèdre sont des triangles équilatéraux d'arête égale à (2.1,22 + 2.0,66 =) 3,76 Å, — la hauteur totale de la bipyramide, entre noyaux des hydrogènes acides, étant de h [= 2.(3,08 + 1,22 + 1,32 + 0,30)] = 11,84 Å.

Bien que l'on estime actuellement ne pas connaître des acides isopolygermaniques *solides*, — ou, ce qui revient au même : des hydrates *définis* de GeO_2 (**), — je pense qu'il s'agit là d'une erreur d'interprétation. Schwartz [14] et Schwartz, Schenk et Giese [15] trouvent en effet que la déshydratation de l'oxyde GeO_2 humide ne peut aller au delà d'une teneur de 3,2 à 3,3 % en eau. Or ceci correspond *précisément* à la composition presque théorique des acides penta-germaniques que nous avons identifiés en solution (***). La conception des auteurs précités, d'après laquelle il s'agirait d'eau « absorbée », ne semble pas adéquate. Mais on peut aller plus loin, dans les conclusions, en admettant également que l'opinion courante actuelle, d'après laquelle il y aurait *deux* modifications polymorphiques de GeO_2 à l'état solide, — est probablement inexacte. Les deux formes cristallographiquement définies comme 1° trigonale, isomorphe du quartz α [11] et 2° tétragonale, isomorphe du rutile [1], — seraient en réalité dues à des composés chimiques *différents* : 1° le premier, — correspondant à la modification d'oxyde dite « soluble » dans l'eau et qui se conserverait même jusque vers 950° (cf. aussi [18]), — n'est autre que l'hydrate défini $5GeO_2.H_2O$ = $Ge_5O_{11}H_2$; — 2° le second, — correspondant aux oxydes entièrement déshydratés, — serait le GeO_2 pur. *Le soi-disant polymorphisme du GeO_2 n'existerait donc probablement pas.* Il serait souhaitable que de nouvelles déterminations, aux rayons X par exemple, soient faites aussi bien sur l'hydrate $5GeO_2.H_2O$ que sur le sel correspondant $Ge_5O_{11}K_2$, par exemple, très facile à obtenir [17].

Mais il est intéressant de remarquer que la structure indiquée dans la figure 2 rend, qualitativement, parfaitement compte de la faible interaction entre les deux H^+ dissociables, telle qu'elle résulte du $\Delta pk(Ge_5O_{11}H_2)$ = 7,8 — 6,2 = 1,6.

Pour procéder par comparaison, le plus indiqué serait de prendre des acides symétriques faibles, bibasiques, *oxhydryliques*, de constitutions parfaitement connues, tels que par exemple les trois diphénols, ortho-méta-para, que constituent, respectivement, la pyrocatéchine, la résorcine et l'hydroquinone. Malheureusement si leurs premières constantes de dissociation ont été déterminées, les secondes, à ma connaissance, ne figurent pas encore dans la littérature. Des exemples remplissant, cependant, d'une manière approchée nos conditions, sont constitués, d'une part, par l'acide rhodizonique, que j'ai moi-même déjà étudié (*), — d'autre part, par les acides carboxylés fumarique, ortho- et méta-phtaliques. Pour essayer de nous rendre compte approximativement de l'écartement des deux fonctions acides, nous allons considérer les distances r, entre noyaux H^+, telles qu'elles résultent : 1° des structures spatiales ; 2° d'une évaluation statistique purement électrostatique.

1° **Structures spatiales.** — Prenons pour cela : *a*) les rayons ioniques suivants (**) :

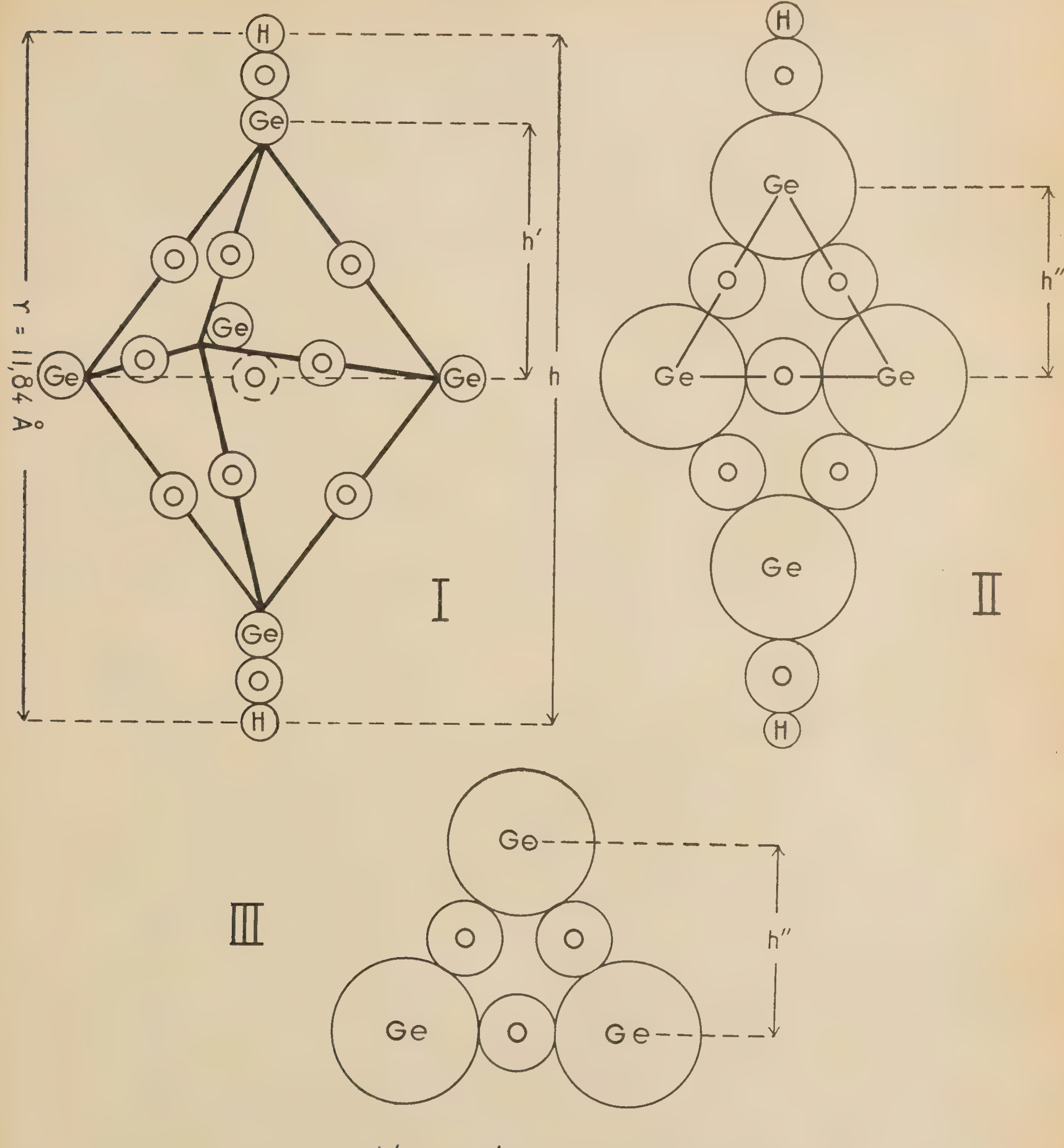
(*) Les conditions se compliqueraient encore davantage si nous devions envisager pour les acides CO_3H_2 et SO_3H_2 la présence d'anhydrides (cf. [2], pp. 229-230).

(**) Cette opinion figure par exemple aussi dans le Gmelin [10].

(***) $Ge_5O_{11}H_2$ = 5 $GeO_2.H_2O$, soit H_2O % = (18/523 =) 3,4 g. [1, 6].

(*) [3], pp. 208, 237 et s.

(**) [13], pp. 35-36.



acides penta-germaniques

$r(Ge) = 1,22$ Å , $r(O) = 0,66$ Å , $r(H) = 0,30$ Å

Fig. 2 (I. II, III).

r(C — arom.) = 0,70 Å ; r(O —) = 0,66 Å ;
r(C —) = 0,77 Å ; r(O =) = 0,59 Å ;
r(C =) = 0,65 Å ; r(O — carb.) = 0,63 Å (*) ;
r(H) = 0,30 Å
r(S) = 1,04 Å ([8])
r(Ge) = 1,22 Å ([8])

b) Les angles de valence : 120°, pour les cycles et les atomes tricoordonnés supposés symétriques, — et 125° pour l'acide fumarique (**).

Les représentations ainsi obtenues sont visibles dans les figures 1, 2, 3, 4, 5. On remarque qu'à l'exception des molécules pentagermaniques, toutes les autres sont planes (***). Les rayons de « structure » r_s qu'on en déduit sont consignés dans le tableau ci-après.

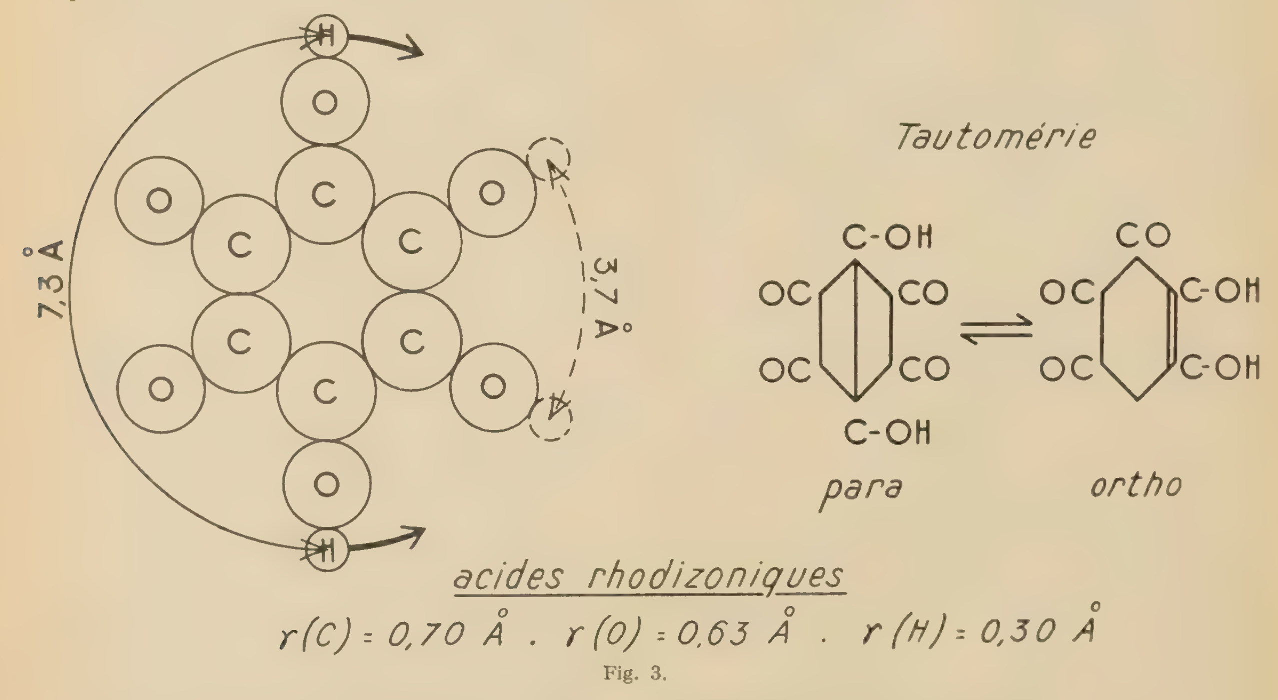


Fig. 3.

2° **Évaluation électrostatique.** — Si l'écart entre les fonctions acides est suffisant pour rendre pratiquement négligeable leur interaction, un raisonnement statistique montre, en particulier, que la première constante de dissociation k_1, d'un acide bibasique symétrique, doit être quatre fois plus grande que la seconde, k_2 (*). On interprétera donc les écarts à cette règle comme une conséquence des actions mutuelles intramoléculaires. La première dissociation laissant un ion *chargé* négatif, l'énergie q_2 mise en jeu dans le processus de la seconde dissociation, sera supérieure à celle q_1, requise par la première dissociation, d'une quantité égale au travail nécessaire pour soustraire le deuxième H^+ au champ créé par la charge négative précédente. Si E est la charge de l'électron et r_E la distance séparant les charges, ce travail est égal à $E^2/\varepsilon r_E$ (**). La relation suivante, déduite de probabilités statistiques, montre que

$$\frac{k_1}{k_2} = 4\frac{e^{-q_1/KT}}{e^{-(q_1/KT + E^2/\varepsilon \cdot r_E \cdot KT)}} = 4e^{E^2/\varepsilon \cdot r_E \cdot KT} \quad (***)$$

d'où

$$-(\log k_2 - \log k_1) = pk_2 - pk_1 = \Delta pk$$

$$= \log 4 + \frac{E^2}{\varepsilon \cdot r_E \cdot KT}\log e = 0,6 + \frac{C}{r_E}.$$

A 20° (= 293° abs.), si r_E est exprimé en Å (1 Å = 1.10^{-8} cm.), la constante C sera égale à

$$C = \frac{0,434}{10^8}\cdot\frac{E^2}{\varepsilon\cdot KT} = \frac{0,434}{10^8}\cdot\frac{(4,8\cdot 10^{-10})^2}{81\cdot 1,38\cdot 10^{-16}\cdot 293} \neq 3Å.$$

(*) Pour tenir compte de la résonance, nous utilisons pour le groupe carboxylique — COOH les valeurs approchées r(C) = 0,70 Å et r(O) = 0,63 Å. Pour des raisons semblables, il en sera de même dans les molécules rhodizonique et carbonique.

(**) D'après STUART (16). Cf. (3), p. 240.

(***) Ou *à peu près* planes : énergétiquement, les groupes carboxyles peuvent un peu tourner autour de la liaison mobile C(cycle) — C(OOH).

(*) Cf. ADAMS. — *J. A. C. S.*, 1906, 38, 1503.

(**) ε : constante diélectrique du solvant ; pour l'eau ε = 81.

(***) Cf. (13), p. 180 et aussi (2). — K (constante de Boltzmann) = $1,38.10^{-16}$ ergs/degrés.

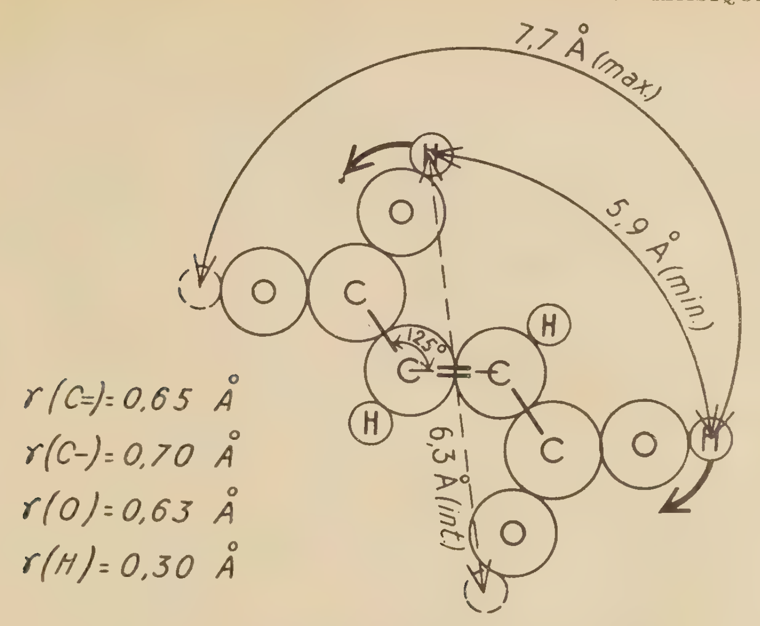

7,7 Å (max.)
5,9 Å (min.)
6,3 Å (int.)
125°
O
C
H
r(C=) = 0,65 Å
r(C–) = 0,70 Å
r(O) = 0,63 Å
r(H) = 0,30 Å
acide fumarique

Fig. 4.

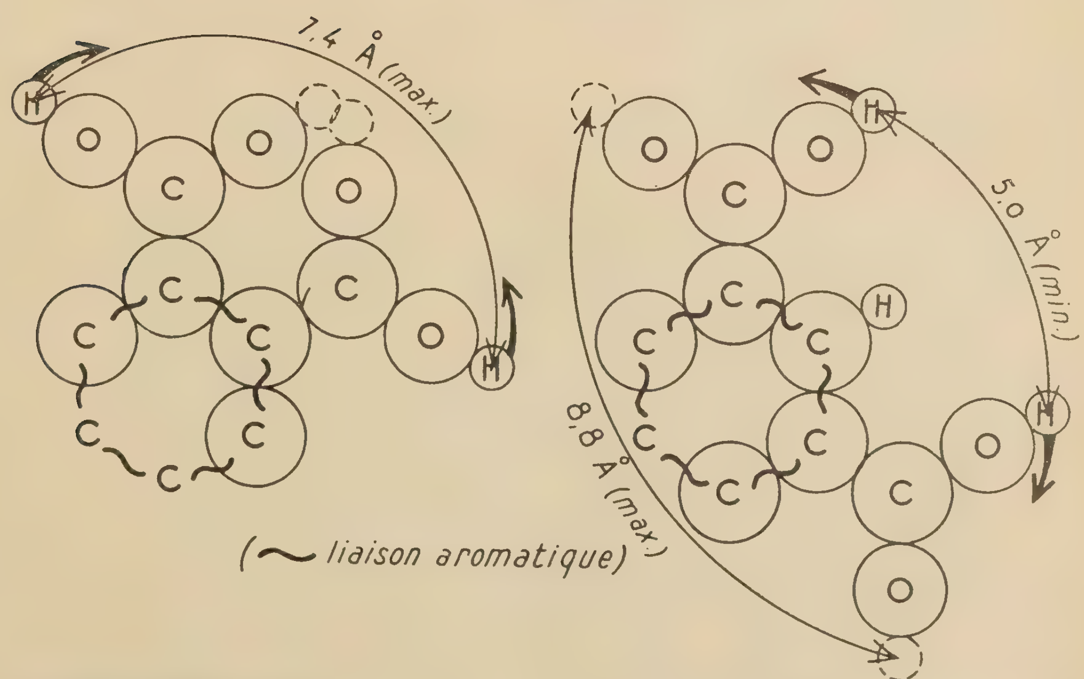

7,4 Å (max.)
5,0 Å (min.)
8,8 Å (max.)
O
C
H
(∼ liaison aromatique)
acide ortho-phtalique
acide méta-phtalique
r(C) = 0,70 Å , r(O) = 0,63 Å , r(H) = 0,30 Å

Fig. 5.

Ainsi

$$\Delta pk = 0{,}6 + \frac{3}{r_E(\text{Å})}. \qquad (1)$$

La figure 6 indique la droite représentative de cette fonction, avec les divers Δpk trouvés expérimentalement pour les acides considérés dans le présent mémoire. On trouvera dans le tableau suivant les valeurs des distances, entre noyaux H ionisables, r_S et r_E déduites respectivement : 1° des structures ;

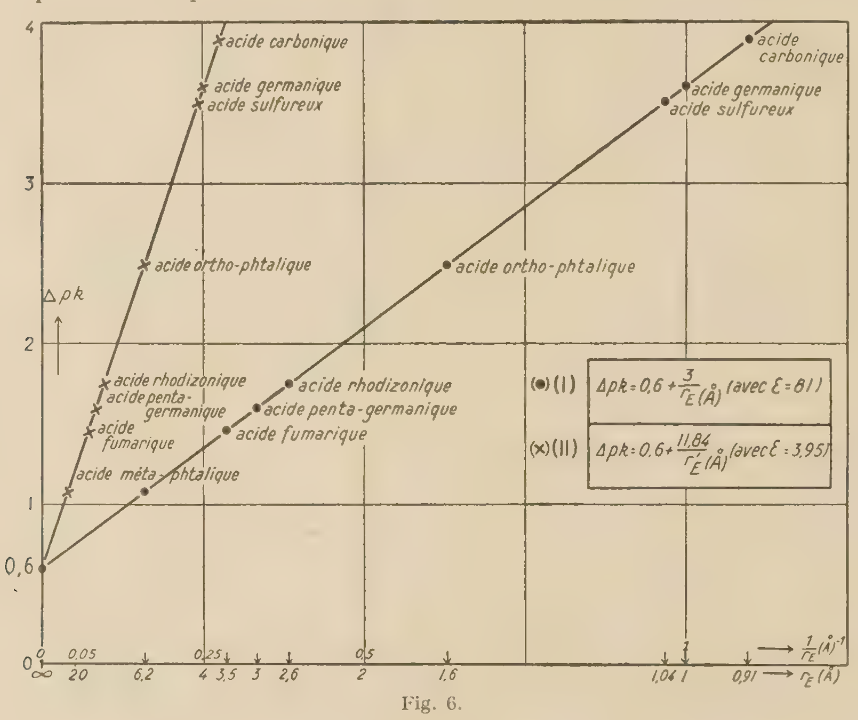


Fig. 6.

TABLEAU

Groupe	I Acides	II pk_1	III Δpk exper	IV r_S (Å) M-m	V r_S (Å) moyen	VI r_E (Å) (rel I)	VII r_E (Å) (rel. II)	VIII Δpk calc (rel II)	IX r (Å) (évalué)	X Résonance
A	carbonique CO_3H_2, CO_4H_4	6,33 (x)	3,89 (x)	M 3,9, m 3,2	3,55	0,91	3,6	3,63 (M), 4,3 (m)	3,2	+ (?)
A	mono-germanique GeO_3H_2, GeO_4H_4	9,1 (xx)	3,6 (xx)	M 4,9, m 4,0	4,45	1,0	3,95	3,56 (m)	4,0	–
A	sulfureux SO_3H_2	1,8 (x)	3,5 (x)	–	4,6	1,04	4,1	3,17	4,1	–
B	ortho-phtalique $C_8H_6O_4$	3,92 (x)	2,49 (x)	M 7,4, m 0,6	4,0	1,6	6,26	3,56 (moy), (2,2 M.)	5	+ + (?)
B	rhodizonique (para, ortho) $C_6H_2O_6$	3,15 (xxx)	1,75 (xxx)	M 7,3, m 3,7	5,5	2,6	10,3	2,75 (moy), (2,2 M)	7	+ + +
B	penta-germanique $Ge_5O_{11}H_2$	6,2 (xx)	1,6 (xx)	–	11,84	3,0	(11,84)	(1,6)	11,84	–
B	fumarique $C_4H_4O_4$	3,03 (x)	1,46 (x)	M 7,7, (int 6,3), m 5,9	<6,8 (66)	3,5	13,7	2,4 (moy), (2,14 M.)	7,7	+ + +
B	méta-phtalique $C_8H_6O_4$	3,54 (x)	1,08 (x)	M 8,8, m 5,0	6,9	6,2	2,5	1,96 (M.)	8,8	+ + +

(x) d'après Clark[7]	M : r_S maximum	Résonance forte + + +
(xx) " Carpéni[3]	m r_S minimum	" moyenne + +
(xxx) " Carpéni[6]	int. r_S intermédiaire	" faible +
	moy r_S moyen	" nulle –

ERRATA

Colonne VII. *lire* : r'_E *au lieu de* : r_E
ligne n° 10 *lire* : Carpéni 6 *au lieu de* : Carpéni 3
ligne n° 11 *lire* : Carpéni 3 *au lieu de* : Carpéni 6

2° par la relation (1). La comparaison des colonnes V et VI montre que l'accord entre ces grandeurs étant peu satisfaisant, il y a lieu de revenir sur le calcul de la constante C de la formule (1). La seule grandeur que l'on puisse mettre en discussion est la constante diélectrique ε. Bien qu'il s'agisse ici d'une distance, entre protons ionisables, relativement importante, — contrairement à ce qui se passe dans le calcul de Kossiakoff et Harker, — il est manifeste que la valeur de ε ne doit pas être brutalement confondue avec celle du solvant pur. Pour trouver une valeur raisonnable de ε, il semble que le plus sûr moyen de l'évaluer serait de considérer le cas d'un acide dibasique symétrique de constitution rigide, indéformable et non résonnante, pour lequel r_S et Δpk seraient connus. La relation (1) permettrait alors le calcul de la constante $C' = 3\varepsilon$, en remplaçant r_E par r_S et Δpk par la valeur empirique connue. La molécule qui paraît remplir entièrement les conditions posées étant l'acide pentagermanique $Ge_5O_{11}H_2$ (r_S non susceptible de variations, — pas de résonance, — Δpk connu), la nouvelle relation (II), à constante différente, obtenue avec $r_S = 11{,}84$ et $\Delta pk = 1{,}6$, sera :

$$\text{(II)} \qquad \Delta pk = 0{,}6 + \frac{11{,}84}{r'_E} \text{ (voir fig. 6).}$$

Les nouveaux écarts électrostatiques r'_E calculés par la relation (II) sont consignés dans la colonne VII du tableau. Comme la concordance entre les distances r_S et r'_E est bien meilleure dans ce cas, nous devons considérer la valeur résultante $\varepsilon = 3{,}95$ comme nettement plus acceptable. Cette conclusion devrait, semble-t-il, conduire à des conséquences intéressantes, mais sur lesquelles nous ne pouvons insister pour l'instant.

En partant toujours du même point de vue : *identité forcée entre r_S et r_E dans la molécule pentagermanique*, nous pouvons faire également une opération inverse, en essayant de calculer Δpk à partir des écarts stériques r_S dans l'hypothèse que l'interaction protonique est due, *en première approximation*, uniquement à des forces électrostatiques d'après la relation (II). La colonne VIII du tableau contient les valeurs Δpk ainsi calculées.

Avant de poursuivre l'examen des données du tableau, essayons de nous rendre compte quel serait l'effet éventuel d'une *résonance* sur les grandeurs précédentes : Δpk et r. Comme la résonance a lieu dans les systèmes à doubles liaisons et qu'elle conduit, entre autres, à la délocalisation de celles-ci, nous devons nous attendre, tout d'abord, à un resserrement des groupes d'atomes porteurs des fonctions acides. Il en résulterait ainsi, en première approximation, un rapprochement des H^+ d'où r diminué, pk_1 exalté, un Δpk plus fort. Mais en remarquant, d'autre part, que la résonance est *plus forte pour l'ion*, résultant d'une première dissociation, que pour la molécule neutre primitive ([12]), il est clair que ce nouvel effet devrait agir en sens contraire du précédent : *pk_2 serait encore plus exalté que pk_1*, d'où un Δpk plus faible (*). La *résultante* à prévoir d'une résonance éventuelle, est donc une somme de deux effets contraires dont le dernier l'emporte nettement sur le premier. Nous devons donc admettre, avec une haute probabilité, que, finalement, la résonance agira dans le sens d'un rapprochement entre les constantes pk_1 et pk_2 : *Dans une molécule symétrique, bibasique, toutes choses égales par ailleurs, l'effet d'une résonance quantique sera d'affaiblir l'interaction entre les deux fonctions acides. Il s'en suit que, par rapport à la même molécule mais supposée dépourvue de résonance, le Δpk sera plus faible.*

En revenant aux données numériques du tableau, nous pouvons envisager les écarts entre r'_E et r_S comme étant dûs, en général, à des influences non électrostatiques mais de résonance. C'est le cas notamment des acides rhodizonique, fumarique et m-phtalique. Il en est encore de même si l'on compare les Δpk calculés (col. VIII) et expérimentaux (col. III), surtout lorsque les premiers restent supérieurs aux derniers même en adoptant, pour le calcul, les valeurs r_S maximum.

En absence de résonance, l'accord entre les Δpk calculés et trouvés empiriquement est excellent, car, par exemple, pour l'acide monogermanique, le Δpk calculé est égal à 3,56 (hypothèse d'un acide ortho GeO_4H_4 ; $r_S = 4{,}0$ Å), pratiquement identique au Δpk réel 3,6. La valeur Δpk calculée pour l'acide carbonique étant un peu faible, elle nous incite à supposer surtout une hydratation en acide ortho CO_4H_4. Pour l'acide sulfureux, la non équivalence des oxygènes nous tente par contre à justifier l'écart Δpk calculé $<$ Δpk réel, par une répulsion supplémentaire entre les oxygènes semi-polaire et oxhydryliques, d'où un rapprochement des fonctions acides et, corrélativement, un r_S plus petit. Les distances r réelles, *évaluées* dans la colonne IX, sont en consé-

(*) La résonance favorise la configuration doublement ionisée ; il en résulte donc une deuxième fonction acide relativement plus forte.

quence pour les acides carbonique : $r = r_S(\text{m.}) < r'_E < r_S(\text{M})$, — germanique : $r \neq r'_E \neq r_S$ (m.) (ortho-acide), — sulfureux : $r = r'_E < r_S$, — rhodizonique : $r \neq r_S$ Max. (acide para) $< r'_E$, fumarique : $r = r_S$ Max. $< r'_E$, — m-phtalique : $r = r_S$ Max. $\ll r'_E$, — O-phtalique : r_S moy. $< r < r'_E$.

Les conclusions qui se dégagent des considérations présentes peuvent se résumer comme suit :

1° La formule la plus indiquée pour représenter l'acide monogermanique semble être celle d'un diacide ortho GeO_4H_4 ou $GeO_3H_2.H_2O$.

2° Dans le calcul des interactions protoniques électrostatiques, la constante diélectrique que l'on doit faire intervenir n'est, très probablement, pas celle du solvant pur, mais plutôt celle résultant d'une évaluation empirique basée sur une molécule acide dibasique symétrique indéformable, non résonnante, ayant une constitution (r_S) et des constantes de dissociation (Δpk) connues.

3° L'effet d'une résonance quantique sur l'action mutuelle des fonctions acides, tend à affaiblir cette interaction et diminue ainsi l'écart Δpk.

Laboratoire d'Électrochimie de l'Institut de Chimie
Faculté des Sciences de Paris.

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. Arkel. — *Physica*, 1925, **5**, 170 (cité dans Gmelin ([10])).
(2) Bjerrum. — *Z. ph. ch.*, 1923, **106**, 219.
(3) Carpéni. — *J. chim. phys.*, 1938, **35**, 193-211, 233-248.
(4) Carpéni, Tchakirian. — *C. R.*, 1948, **226**, 725.
(5) Carpéni. — *C. R.* 1948, **226**, 807.
(6) Carpéni. — *Bull.*, 1948, sous presse.
(7) Clark. — *The Determination of Hydrogen Ions*, 1928.
(8) Djounkovsky, Kavos. — *Bull.*, 1945, **12**, 931.
(9) Eistert. — *Tautomerie und Mesomerie*, 1938, pp. 29, 45, 122.
(10) Gmelin. — Article Germanium (n° 45), 1931, pp. 58-59.
(11) Goldschmidt. — *Naturw.*, 1926, **14**, 296.
(12) Kossiakoff, Harker. — *J. A. C. S.*, 1938, **60**, 2047.
(13) Kremann. — *Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution*, 1937.
(14) Schwartz. — *Ber.*, 1929, **62**, 2478.
(15) Schwartz, Schenk, Giese. — *Ber.*, 1931, **64**, 362.
(16) Stuart. — *Molekülstruktur.*, 1934.
(17) Tchakirian, Carpéni. — *C. R.*, 1948, **226**, 1094.
(18) Zachariasen. — *Z. Krist.*, 1928, **67**, 226.

DENSITÉ DES PRODUITS MACROMOLÉCULAIRES A L'ÉTAT SOLIDE

par M. J. DUCLAUX et Mlle A. M. BIGET

RÉSUMÉ

La densité de l'acétate de cellulose a été mesurée sous trois états ; solide, dissous et dans un gel aqueux. Les trois chiffres sont identiques. Il n'y a donc pas d'interactions mesurables entre la matière solide du gel et l'eau. L'identité des densités à l'état solide et en solution est plus difficile à interpréter. Elle ne peut être expliquée que si les molécules sont très fortement déformées dans le solide et dans un état très tendu. Même alors, il est difficile de comprendre comment des molécules filiformes peuvent remplir l'espace mieux que des molécules de forme ramassée, et comment la matière peut avoir une densité plus grande à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé. Dans des conditions déterminées, la densité d'un produit macromoléculaire solide est un chiffre bien défini. Mais on peut la faire varier en changeant les conditions ; et toute étude des propriétés d'un produit solide devrait comprendre la mesure de la densité.

1. — Nous avons mesuré la densité de l'acétate de cellulose à divers états, en vue d'essayer de résoudre simultanément plusieurs problèmes.

A) La plupart des propriétés d'une substance macromoléculaire en solution varient avec le solvant, notamment la viscosité et la pression osmotique. Pour l'acétate de cellulose le pouvoir rotatoire varie aussi (Dobry) (1). L'explication la plus simple de ces variations est que la forme de la molécule change d'un solvant à l'autre : cette explication est généralement admise. Il est alors logique de penser que l'évaporation du solvant laissera les molécules dans un état différent selon la nature de ce solvant et que la densité de leur assemblage solide sera variable aussi ; ce qui donnera un nouveau moyen de reconnaître les changements de forme, et un contrôle des résultats donnés par les autres méthodes.

B) Il est bien connu que les nombres donnés par les divers expérimentateurs pour la densité des solides macromoléculaires sont discordants. Pour la nitrocellulose l'un des nous a montré (2) que, suivant la nature du solvant employé, la densité pouvait varier entre 1,47 et 1,62. D'après Champetier (3) celle de l'acétate de cellulose varie entre 1,20 et 1,35. Le degré d'acétylation n'est pas toujours le même ; mais ses variations ne peuvent pas justifier d'aussi grandes différences. De toute manière le chiffre 1,20 est anormal et demande une explication ; car la densité de l'anhydride acétique est 1,07 et celle de la cellulose au moins 1,52 (4) ce qui donne pour l'acétate un minimum de 1,29. On peut se demander si la densité d'un solide macromoléculaire est un chiffre défini, et dans quelles conditions il l'est.

C) La forme des molécules en solution très diluée n'est pas bien connue, mais nous avons déjà des méthodes d'étude et quelques résultats. Au contraire la forme des molécules à l'état solide est entièrement inconnue. Elle intervient cependant, à titre essentiel, dans toutes les théories du gonflement et de l'élasticité. La mesure de la densité est un moyen de la connaître, car suivant la forme des molécules leur assemblage sera plus ou moins compact. Il est impossible de raisonner sur les propriétés de la matière macromoléculaire solide sans tenir compte de la forme que doivent avoir les molécules pour réaliser un assemblage de la densité constatée expérimentalement.

D) Tous les produits macromoléculaires solides sont plus ou moins perméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Les perméabilités ont été mesurées. Or il est évident que les gaz traversent d'autant plus facilement que l'assemblage moléculaire est moins compact. Suivant qu'il l'est plus ou moins, la perméabilité doit varier, et dans ce cas les chiffres donnés ne sont pas caractéristiques d'une substance, mais seulement d'un échantillon particulier de cette substance, ce qui interdit toute comparaison.

E) Il est possible de définir trois densités des produits macromoléculaires ; à l'état solide, à l'état de gel, et en solution. On sait que pour la plupart des autres substances ces densités ne concordent pas : les différences donnent une mesure des interactions entre la molécule et le solvant. Ces interactions sont très fortes pour les petites molécules : le volume de la solution n'est pas la somme des volumes du solvant et du corps dissous. Elles sont très fortes aussi pour les protéines, d'après Martin et Chick (5) qui ont

trouvé la densité en solution régulièrement plus forte qu'à l'état solide. Pour la plupart des macromolécules ces mesures manquent. D'autre part il est connu que la gélification est souvent accompagnée d'une variation du volume (6) ; tout ceci rend très désirable une étude précise de la densité sous divers états.

2. — Nous avons en conséquence mesuré la densité de l'acétate de cellulose (produit du commerce, soluble dans l'acétone) dans les trois états : solide, dissous, et sous la forme de gel aqueux.

Etat dissous. — Connaissant la densité d'une solution, celle du solvant pur et la concentration, on calcule la densité *apparente* du corps dissous, c'est-à-dire celle qu'il faut lui attribuer si on admet que celle du solvant n'est pas modifiée.

Sept mesures indépendantes avec une solution dans la cyclohexanone à 22°, la concentration ayant varié entre 1,2 et 4,3 % en poids, ont donné pour la densité apparente.

1,382	1,364	1,353	1,365	1,371	1,394	1,375

dont la moyenne est 1,373 avec une erreur probable de 0,005. Cette moyenne est un peu faible, car il existe une cause systématique d'erreur tenant à l'hygroscopie de l'acétate. Pour avoir la concentration de la solution, un volume connu est desséché à poids constant. S'il reste un peu d'eau hygroscopique, la quantité d'acétate trouvée est trop grande et sa densité trop petite. Mais cette erreur ne peut être que très faible, car l'acétate étudié ne prenait dans l'air du laboratoire que 2,7 % d'eau en moyenne et ne pouvait en conserver à l'étuve que quelques millièmes. Pour en tenir compte nous pouvons porter à 1,375 la densité apparente en solution dans le cyclohexanone à 22°.

Etat de gel. — Le même acétate de cellulose a été transformé en gel par le procédé au perchlorate de magnésium décrit antérieurement par Amat et Duclaux (7). Connaissant le poids d'un morceau de gel pesé dans l'eau (c'est-à-dire la différence de son poids réel et de la poussée de l'eau) et sa teneur en matière sèche, il est facile de calculer la densité apparente à l'état de gel ; c'est-à-dire la densité qu'il faut attribuer à l'acétate dans le gel pour rendre compte de la densité de ce gel, en admettant que celle de l'eau y est normale.

20 mesures ont été faites sur des gels dont la teneur en matière sèche a varié de 2,8 à 18,8 %. Les nombres ne mettent en évidence aucune variation systématique de la densité apparente de l'acétate avec la concentration du gel ; les dix moins concentrés donnent comme moyenne 1,3795 et les dix plus concentrés 1,379. Les chiffres extrêmes sont 1,355 et 1,395 et l'écart moyen 0,007 ; l'erreur à craindre sur la moyenne générale 1,379 est ainsi 0,003. La densité à l'état de gel est donc un nombre bien défini. L'hygroscopicité ne peut causer ici qu'une erreur négligeable.

Densité à l'état solide. — Cette mesure est beaucoup plus difficile. L'acétate est amené à l'état de pellicule transparente par dissolution dans un solvant, coulage sur verre ou sur mercure et séchage. Des essais en vue de déterminer directement la densité par des mesures géométriques (diamètre et épaisseur d'un cercle découpé dans la pellicule) n'ont rien donné en raison des différences d'épaisseur d'un point à l'autre. La méthode du flacon n'est pas applicable, car elle est longue et pendant que le morceau de pellicule est immergé dans le liquide du flacon, il peut absorber une proportion inconnue de ce liquide.

La méthode la plus rapide, et qui s'est montrée suffisante, consiste à déterminer le poids dans l'air d'un morceau de pellicule et son poids apparent dans l'eau. Nous disposions pour faire ces mesures de balances de torsion donnant un chiffre exact à 1/2 milligramme près, en moins de 1 minute, et la suite des expériences a montré que pendant ce temps l'absorption d'eau, si elle se produisait (ce qui est douteux, l'acétate n'étant pas mouillé) était en tout cas négligeable pour des pellicules de 0,3 mm d'épaisseur.

Des pellicules formées à partir d'une solution dans un mélange de 87 % de tétrachloréthane et 13 % d'alcool éthylique et desséchées *très lentement* ont donné pour densité des pellicules.

1,376	1,368	1,364	1,373	1,372
1,376	1,377	1,380	1,373	1,370
1,374	1,378	1,374	1,374	

dont la moyenne est 1,373 avec un écart moyen de 0,003 qui n'est pas supérieure à l'erreur possible des mesures. La densité semble donc un nombre bien déterminé ; mais il faut que la dessiccation soit *très lente.* Quatre mesures faites sur des pellicules desséchées trop rapidement ont donné comme moyenne 1,364 seulement. Nous considérons comme probable qu'une dessiccation infiniment lente donnerait un chiffre encore un peu supérieur à 1,373.

3. — Nous avons étendu ces mesures à des pellicules formées à partir de solutions dans d'autres solvants et les résultats ont été complètement différents. Les densités ont été déterminées par la méthode hydrostatique, consistant à plonger la pellicule dans

des mélanges liquides de densité décroissante jusqu'à ce qu'elle s'enfonce. Le résultat est obtenu très rapidement, ce qui est essentiel ; mais la précision ne dépasse pas 3 unités du 3e ordre. En effet, quand on est près de l'équilibre les mouvements verticaux de la pellicule deviennent très lents, et sont troublés par les courants de convection.

Nous avons d'abord employé, comme liquide de comparaison, une solution d'hyposulfite de soude, qui, à cause de sa grande tension superficielle et de sa faible affinité pour l'acétate, n'a que très peu de tendance à pénétrer dans l'intérieur de la pellicule ; mais qui d'un autre côté ne la mouille pas et permet de craindre qu'il reste à la surface une couche très mince d'air. Pour contrôler les résultats, nous avons refait les mesures avec des mélanges en proportions variables de benzène et de tétrachlorure de carbone qui mouillent parfaitement. Ils ne pénètrent pas dans l'intérieur pendant la durée de l'expérience, car s'il en était ainsi la densité apparente augmenterait avec le temps et nous n'avons jamais observé cette augmentation.

Les deux procédés donnent les mêmes chiffres aux erreurs d'expérience près. Sur 14 mesures, les densités mesurées dans le tétrachlorure de carbone sont supérieures en moyenne de 0,0014 aux densités mesurées dans l'hyposulfite. La différence est dans le sens prévu ; mais nous ne la considérons pas comme certaine, car elle est à peine supérieure aux erreurs possibles.

Les pellicules avaient été préparées par Mme GAVORET. débarrassées de leur solvant par séjour dans une étuve à 60° jusqu'à poids constant, puis abandonnées à l'air du laboratoire pendant plus d'un an. Deux séries avaient été ainsi préparées indépendamment l'une de l'autre. Les chiffres donnés sont les moyennes des résultats fournis par l'hyposulfite et le tétrachlorure.

Solutions dans	Densités	
	Série I	Série II
Tétrachloréthane et alcool	1,318	1,342
Pyridine	1,318	1,282
Acétone	1,321	1,314
Nitrométhane	1,351	1,299
Formiate d'éthyle et alcool	1,341	1,308
Dioxane	1,348	1,307
Acide acétique	1,343	1,317
Alcool diacétonique	—	1,272

Toutes les pellicules étaient également transparentes, et avaient le même aspect. Il y a cependant entre elles des différences de densité qui atteignent 8 %. Non seulement ces densités varient d'un solvant à l'autre, mais elles dépendent aussi des conditions de l'évaporation et peut être de l'épaisseur, car pour un même solvant elles ne sont pas les mêmes dans les deux séries. Les conditions de l'évaporation n'ont pas été notées exactement mais il est probable qu'elle a été toujours rapide ; ainsi s'expliquerait que le mélange alcool-tétrachloréthane ait donné un chiffre moyen 1,330 bien inférieur à celui qu'avaient donné les premières mesures (1,373). Il est vrai que l'acétate de cellulose n'était pas de la même provenance ; mais les différences dans le degré d'acétylation des produits commerciaux sont trop faibles pour faire varier la densité de 0,043. Il est en tout cas certain que si *dans certaines conditions* la densité de l'acétate de cellulose peut être une constante physique bien déterminée, elle présente des variations considérables dès que ces conditions ne sont pas observées.

Conclusions. — Les trois valeurs que nous avons obtenues pour la densité sous les trois états ont :

Densité apparente dans le gel......	1,379
» » à l'état dissous ...	$1,373 + a_1$
» à l'état solide.............	$1,373 + a_2$

en désignant par a_1 et a_2 deux quantités de l'ordre du millième. Aux erreurs de mesure près, les trois chiffres sont identiques.

L'identité des densités à l'état solide et à l'état de gel s'interprète par l'absence d'interaction entre l'eau et l'acétate ; le gel aqueux d'acétate est ainsi bien différent du gel de gélatine par exemple dans lequel ces interactions sont très fortes. Ce résultat semble assez naturel puisque l'acétate de cellulose n'est pas ionisable ; on sait que les interactions les plus fortes sont celles d'origine ionique.

Par contre l'identité des densités à l'état ssodius et à l'état solide est un fait que l'on aurait pu *à priori* juger bien invraisemblable. Il signifie en effet que la matière a, à l'état solide, le maximum de compacité. Il est tout naturel qu'il en soit ainsi pour de petites molécules assimilables à des sphères, cubes ou ellipsoïdes peu écartés de la sphère, et pouvant former un assemblage compact tel que celui qui existe dans les cristaux. Mais il est impossible de former un assemblage compact avec des molécules filiformes orientées au hasard, ou avec des molécules enroulées en pelotes comme celles dont on admet l'existence dans les solutions diluées. Cet assemblage n'est possible que si les molécules subissent une très grande déformation ; il paraît peu vraisemblable que cette déformation

puisse se produire en respectant les angles de valence. La macromolécule solide nous apparaît ainsi comme étant dans un état extrêmement tendu. Cette tension est le facteur essentiel du gonflement.

L'importance de ces considérations de volume moléculaire a été soulignée depuis longtemps par Katz. Il est curieux que depuis cette date elles aient aussi peu attiré l'attention. Pourtant la contraction par polymérisation d'un monomère est un fait général et cette contraction est considérable puisqu'elle atteint 30 % pour l'acroléine (résine Orca) et pour le caoutchouc. On pourrait au contraire s'attendre à une dilatation, puisqu'il est d'autant plus difficile de remplir l'espace avec des molécules qu'elles sont plus allongées, et il est réellement paradoxal que le haut-polymère soit plus dense que le monomère cristallisé, alors que par exemple la silice amorphe est beaucoup moins dense que le quartz ; et que l'immense majorité des solides augmentent de volume par fusion.

Il est curieux de constater que l'eau, qui fait exception, est considérée comme fortement associée à l'état liquide ; ainsi l'association peut, comme la polymérisation chimique, diminuer le volume moléculaire. Tout ceci engage à étudier de plus près les problèmes relatifs à la densité.

En commençant ces mesures nous avions espéré mettre en rapport les variations générales des propriétés à l'état dissous, en fonction de la nature du solvant, avec la densité du produit solide obtenu par évaporation. Ce but n'a pu être atteint, puisque le même solvant ne donne pas toujours les mêmes chiffres. Si nous comparons ceux des séries I et II décrites plus haut, nous verrons que ceux de la série II sont en moyenne plus bas, la différence étant 0,024. Deux explications sont possibles ; ou bien la densité augmente avec le temps (la série II étant postérieure d'un an à la série I) ou bien l'évaporation avait été plus rapide. En tout cas, les différences correspondant à l'état en solution doivent être plus nettes pour la série II. Il y a en effet une certaine concordance entre les deux classements des solvants, par ordre de pouvoir rotatoire et par ordre de densité. Les chiffres indiquent une corrélation assez nette, le pouvoir rotatoire passant progressivement de droite à gauche quand la densité diminue. Mais deux solvants font exception, et les résultats ne sont pas assez nets pour permettre une affirmation.

Nous avons vérifié que les pellicules solides ne renfermaient pas d'air occlus en quantité suffisante pour modifier les densités de manière sensible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Dobry. — *Bull. Soc. Chim.*, **53**, 1933, 724.
(2) Duclaux. — *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, 1925, 106.
(3) Champetier. — *Dérivés cellulosiques*, p. 181.
(4) Stamm. — *Journ. Phys. chem.*, **33**, 1929, 398.
(5) Martin et Chick. — *Koll. Zeit.*, **12**, 1912, 69.
(6) Heymann. — *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1936, 462.
(7) Amat et Duclaux. — *Journ. Chim. Phys.*, **35**, 1938, 147.

Le Gérant : M. Chatelet

Imprimé par R. Bussière à Saint-Amand (Cher). France. — 31-8-1948.
Dépôt légal : 3e trimestre 1948.

XXIe CONGRÈS DE CHIMIE INDUSTRIELLE

BRUXELLES, 12-19 Septembre 1948

Le XXIe Congrès de Chimie Industrielle, organisé par la Société de Chimie Industrielle avec le Concours de la Fédération des Industries chimiques de Belgique se tiendra à Bruxelles du 12 au 19 Septembre 1948.

Pour tous renseignements s'adresser au *Secrétariat de la Société de Chimie Industrielle, 28, Rue Saint-Dominique, PARIS (7e).*

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).